

VŠB – Technická univerzita Ostrava
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Katedra telekomunikační techniky

Měření optických vlastností polyanilových vzorků

Measuring the Optical Properties of the Polyaniline Samples

Zadání diplomové práce

Student:

Bc. Daniel Palička

Studijní program:

N2647 Informační a komunikační technologie

Studijní obor:

2601T013 Telekomunikační technika

Téma:

Měření optických vlastností polyanilových vzorků
Measuring the Optical Properties of the Polyaniline Samples

Jazyk vypracování:

čeština

Zásady pro vypracování:

Tato diplomová práce je interdisciplinárního charakteru a její zadání je dáno spoluprací katedry s Centrem nanotechnologie. Cílem práce je měření vlastností polyanilinových vzorků v podobě spektrální odezvy, polarizačních vlastností, vodivosti, propustnosti. Práce je převážně praktického charakteru v podobě velkého množství měření, které je poté spojeno s adekvátním matematickým zpracováním. Výsledky mohou přinést nové poznatky o chování vodivých polymerů.

1. Nastudujte problematiku spojenou s polyaniliny.
2. Sestavte měřicí pracoviště pro testování vlivu teplotní zátěže vybraných typů PANI.
3. Analyzujte optické a elektrické vlastnosti PANI vstev během dlouhodobé teplotní zátěže.
4. Zpracujte naměřené výsledky z dlouhodobého měření PANI pomocí statistických metod.

Seznam doporučené odborné literatury:

DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. Vyd. Vysoká škola chemiko-technologická v Praze, Praha 2006. ISBN 80-7080-617-6.

ČAMBORA, Štefan. Měření parametrů odrazivosti luminoforů. Ostrava, 2013. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Svatuška, Josef.

ČAMBORA, Štefan. Studium vlastností PANI vsrtev. Ostrava, 2016. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Vašínek, Vladimír.

KULHÁNKOVÁ, Lenka, Jonáš TOKARSKÝ, Vlastimil MATĚJKA, Pavlína PEIKERTOVÁ, Silvie VALLOVÁ, Kateřina MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Vítězslav STÝSKALA a Pavla ČAPKOVÁ. Electrically conductive and optically transparent polyaniline/montmorillonite nanocomposite thin films. Thin Solid Films. 2014, 562, s. 319-325. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.05.006. ISSN 0040-6090.

TOKARSKY, Jonas, Kateřina MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Lucie NEUWIERTHOVÁ, Lenka KULHÁNKOVÁ, Vlastimil MATĚJKA, Vítězslav STÝSKALA a Pavla ČAPKOVÁ. Texture and electrical conductivity of pellets pressed from PANI and PANI/montmorillonite intercalate. Acta Geodynamica et Geomaterialia. s. 371-377. DOI: 10.13168/AGG.2013.0036. ISSN 1214-9705.

PLAČEK, Tomáš. Vyhodnocení elektrických vodivostí pelet PANI a PANI/FYLOSILIKÁT. Ostrava, 2015. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Heger, Milan.

VILÍMOVÁ, Petra. Příprava polyanilinových vrstev na skle a jejich charakterizace pomocí mikroskopie atomárních sil. Ostrava, 2014. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Tokarský, Jonáš.


TOKARSKÝ, Jonáš, Lenka KULHÁNKOVÁ, Kateřina MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Pavlína PEIKERTOVÁ, Josef SVATUŠKA, Vítězslav STÝSKALA, Vlastimil MATĚJKA, Vladimír VAŠINEK a Pavla ČAPKOVÁ. Monitoring conductivity and optical homogeneity during the growth of polyaniline thin films. Thin Solid Films. 2013, 537, s. 58-64. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.04.048. ISSN 0040-6090.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jan Látal, Ph.D.**


Datum zadání: 01.09.2016

Datum odevzdání: 30.04.2018



doc. Ing. Miroslav Vozňák, Ph.D.
vedoucí katedry

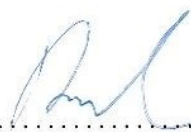




prof. Ing. Pavel Brandštetter, CSc.
děkan fakulty

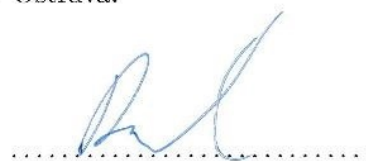
Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně. Uvedl jsem všechny literární
prameny a publikace, ze kterých jsem čerpal.

V Ostravě 27. dubna 2018


.....

Souhlasím se zveřejněním této diplomové práce dle požadavků čl. 26, odst. 9 Studijního a zkušebního řádu pro studium v magisterských programech VŠB-TU Ostrava.

V Ostravě 27. dubna 2018



Rád bych poděkoval svému vedoucímu, panu Ing. Janu Látalovi, Ph.D. za příkladné vedení a poskytnuté rady. Speciální díky patří mé přítelkyni za cenné rady při práci s programem Matlab a Bc. Václavu Dopitovi za spolupráci při výzkumu. V neposlední řadě pak také své rodině a přátelům za podporu během celého průběhu práce.

Abstrakt

Tato práce se zabývá studiem optických vlastností vodivého polymeru zvaného polyanilin. Možnosti využití této látky jsou široké. Chování a vlastnosti polyanilinu jsou stále předmětem mnohých výzkumů. Oddělení centra nanotechnologií VŠB-TUO připravilo několik vzorků na laboratorních sklíčkách. Na těchto sklíčkách byla nanесena tenká vrstva polyanilinu, která byla v rámci této diplomové práce zkoumána z hlediska elektrické vodivosti, propustnosti, spektrální odezvy a polarizačních vlastností, při různých teplotních zátěžích. Analýza probíhala na zhotovených měřicích pracovištích, která zefektivnila měření. Výstupem práce je statistické zpracování velkého množství měření a následné vyhodnocení.

Klíčová slova: Polyanilin, polymery, odpor, vodivost, propustnost, odrazivost, Peltierovy články, spektrum, LabVIEW, Thorlabs, Matlab, měření, teplotní zátěž, polarizace, vzorek.

Abstract

The thesis deals with the study of polymer called polyanilin and its optical properties. This material has a wide range of utilization. Behaviour and properties of polyanilin are still the subject of large variety of studies. Several samples of microscope slides were prepared by the Department of Nanotechnology Centre. These slides contained a thin film of polyanilin which was examined in terms of electric conductivity, permeability, spectral response and polarizing properties during various thermal loads. The analysis took place in manufactured measuring workplace which improved the measurements. Results of the thesis are statistics elaboration of large quantity of measurements and their subsequent evaluation.

Key Words: Polyanilin, polymers, resistance, conductivity, permeability, reflectivity, Peltier's articles, spectrum, LabVIEW, Thorlabs, Matlab, measurement, thermal load, polarization, sample.

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	10
Seznam obrázků	11
Seznam tabulek	16
Úvod	18
1 Luminofoxy	19
1.1 Luminiscence	19
1.2 Svítivost luminofoxy	20
1.3 Využití luminofoxy	20
2 Polymery	21
2.1 Vlastnosti polymeru	22
2.2 Vodivost polymeru	22
2.3 Výroba polymeru	23
2.4 Polymerace	23
2.5 Přírodní polymery	24
2.6 Odolnosti, koroze a degradace polymerů	26
3 Polyanilin	30
3.1 Průběh oxidace anilinu za působení různých kyselin	32
3.2 Polyanilinové nanostruktury	33
3.3 Granule	36
3.4 Nanovlákná	38
3.5 Nanotrubičky	38
3.6 Koloidní částice	39
3.7 Nanosféry a mikrosféry	41
4 Měřitelné elektrické a optické vlastnosti PANI	42
4.1 Elektrická vodivost	42
4.2 Optická propustnost	43
4.3 Odrazivost	43
4.4 Optické vlastnosti polyanilinu	44

5 Praktická část	47
5.1 Sestrojené měřicí zařízení pro reálnou simulaci teplotní zátěže	49
5.2 Peltierův článek	52
5.3 Měření odporu PANI	53
5.4 Měření propustnosti PANI	74
5.5 Měření odrazivosti PANI	101
6 Závěr	115
Literatura	119
Přílohy	120
A Rozšířená publikace výsledků	121
B Fotografická dokumentace pracoviště	129
C Materiály k LabVIEW	138
D DVD příloha	142

Seznam použitých zkratk a symbolů

G	– Elektrická vodivost [S]
I	– Elektrický proud [A]
R	– Elektrický odpor [Ω]
U	– Elektrické napětí [V]
λ	– Vlnová délka [m]
$D\lambda$	– Tmavá intenzita na λ
$R\lambda$	– Referenční intenzita na λ
$S\lambda$	– Jednoduchá intenzita na λ
α	– Absorpční koeficient [cm^{-1}]
π	– Ludolfovo číslo
k	– Boltzmannova konstanta
$T\lambda$	– Propustnost PANI spektra
$R\lambda$	– Odrazivost PANI spektra
CRI	– Color rendering index
CRT	– Cathode ray tube
LED	– Light-Emitting Diode
LASER	– Light Amplification on by Simulated Emission of Radiation
MMT	– Montmorillonite
OLED	– Organic Light-Emitting Diode
PANI	– Polyaniline
pH	– Power of hydrogen
R-PPV	– Polyphenylevevinylen
PF	– Polyfluoren
RGB	– Red, Green, Blue
UV	– Ultrafialové záření
VA	– Voltampér

Seznam obrázků

2.1	Základní rozdělení polymerů [1].	21
2.2	Schematické znázornění makromolekul. Lineární (a), rozvětvený (b) a sesíťovaný (c) polymer [1].	22
2.3	Chemická stavba trans a cis formy polyacetyleny [3].	23
2.4	Ukázka tepelné iniciace u depolymerace [1].	28
3.1	PANI v mikro měřítku [17].	31
3.2	Formy a vlastnosti polyanilinu [16].	31
3.3	Oxidace anilinu s peroxydisulfátem amonným v kyselém prostředí poskytuje emeraldinovou formu PANI. Protonizovaný pernigranilin je meziprodukt. Kyselina sírová a síran amonný jsou vedlejší produkty [4].	32
3.4	Různé fáze oxidace anilinu při různých hodnotách pH [4].	34
3.5	Kyselina a teplotní profily při oxidaci 0,2 M anilinu s 0,25 M peroxodisíranem amonným začínají v médiu s vysokou kyselostí (0,1 M kyselinou sírovou), s nízkou kyselostí (0,4 M kyselinou octovou) a alkalickými roztoky (0,2 M hydroxid amonný) [4].	35
3.6	Forma granule [4].	37
3.7	Granulová morfologie polyanilového prášku [4].	37
3.8	Forma nanovláknů [4].	38
3.9	Polyanilinová nanovláknů připravená metodou ředění [4].	39
3.10	Polyanilinová nanovláknů připravená metodou ředění [4].	39
3.11	Nanotrubička skenovaná pomocí elektronové mikroskopie připravená v kyselině jantarové [4].	40
3.12	Koloidní částice [4].	40
3.13	Submikrometrické kuličky získané oxidací hydrochloridu anilinu v ethylenglykolu [4].	41
4.1	Měrná vodivost vybraných organických a anorganických látek [2].	42
4.2	Spektrální závislost propustnosti a odrazivosti [7] [8].	45
5.1	Ukázka PANI a MMT vzorků v ochranném obalu.	47
5.2	Ukázka PANI vzorků před započítáním měření.	48
5.3	Sestrojené chladičské zařízení určené pro měření vzorků při teplotní zátěži.	50
5.4	Schématické znázornění zařízení pro reálnou simulaci teplot - přední pohled.	51
5.5	Schématické znázornění zařízení pro reálnou simulaci teplot - horní pohled.	51
5.6	Pohled na chladičský proces zachycený termokamerou.	52
5.7	Peltierův článek.	53
5.8	Měřicí sondy vedoucí z VA multimetru pokryté elektrovedlivou pryží.	54

5.9	Měření odporu prvním způsobem.	54
5.10	Měřicí sonda	56
5.11	Měřicí proces druhého způsobu měření odporu.	57
5.12	Různé měřicí kombinace pro první způsob měření odporu na PANI vzorku. . . .	58
5.13	Různé měřicí kombinace pro druhý způsob měření odporu na PANI vzorku. . . .	58
5.14	Dlouhodobá časová závislost vlivu stárnutí na odpor PANI vrstvy u vzorku č.1 pro všechna měření.	59
5.15	Dlouhodobá časová závislost vlivu stárnutí na odpor PANI vrstvy u vzorku č.3 pro všechna měření.	60
5.16	Graf box plot, pro všechny způsoby měření u PANI vzorku číslo 3.	62
5.17	Srovnání příčného měření na spodní části PANI vrstvy pro všechny vzorky. . . .	63
5.18	Graf postupného chlazení PANI vzorku č. 2 při čtvrté sérii měření. Datum měření 14.03.2018.	64
5.19	Graf postupného chlazení PANI vzorek č. 4, při druhé sérii měření. Datum měření 14.03.2018.	65
5.20	Graf postupného chlazení PANI vzorek č. 3 při tří hodinové časové zátěži. Datum měření 22.03.2018.	65
5.21	Graf box plot, pro postupně se snižující teploty při chlazení PANI č.2. Čtvrtá série měření.	66
5.22	Měřicí pracoviště pro měření odporu při zahřívání PANI vzorků.	69
5.23	Graf postupného vystavení PANI vzorku č. 3 při zatížení teplem po dobu tří hodin. Datum měření 9.4.2018.	70
5.24	Graf postupného vystavení PANI vzorku č. 4 při zatížení teplem po dobu tří hodin. Datum měření 9.4.2018.	71
5.25	Graf porovnání vlivu zahřívání a chlazení na PANI vzorek č.4, v příčném měření středové části.	71
5.26	Graf box plot, zahřívání v čase u PANI vzorku č.3.	73
5.27	Schéma pracoviště pro měření propustnosti v čase.	76
5.28	Reálné foto pracoviště pro měření propustnosti v čase.	77
5.29	Místa, kde bylo měření propustnosti vykonáno.	78
5.30	Reálná ukázka měření propustnosti v zařízení pro reálnou simulaci teplotní zátěže	79
5.31	Úvodní obrazovka programu pro měření propustnosti.	80
5.32	Blokový diagram, první část.	81
5.33	Blokový diagram, druhá část.	81
5.34	Ukázka zásadních změn v blokovém diagramu pro měření propustnosti v měřícím zařízení pro reálnou simulaci teplot.	82
5.35	Spektrální charakteristika propustnosti vzorku č.1.	82

5.36 Grafické znázornění propustnosti naměřené na druhém PANI vzorku.	83
5.37 Grafické znázornění propustnosti naměřené na pátém PANI vzorku.	84
5.38 Grafické znázornění 3D modelu propustnosti na PANI vzorku č.2.	85
5.39 Graf box-plot demonstrující jednotlivé hodnoty propustnosti pro PANI vzorek číslo 5. Datum měření 2.3.2018.	87
5.40 Graf box-plot pro hodnoty propustnosti středové linie k příslušnému datu.	88
5.41 Demonstrace postupného chlazení vzorku PANI 4, měřené k datu 9.3.2018 a druhé měřené sérii.	90
5.42 Demonstrace jednotlivých chladících sérií u vzorku č. 4 při měřené teplotě -10°C	91
5.43 Demonstrace dlouhodobé chladící zátěže na PANI vzorek číslo 2. Datum měření 22.3.2018.	92
5.44 Měření při zatížení chladem - reálná ukázka	93
5.45 Graf box-plot pro hodnoty propustnosti středové linie při postupném chlazení PANI 4. Datum měření 9.3.2018.	94
5.46 Demonstrace postupného zvyšování teploty pro vzorek číslo 2. Datum měření 22.3.2018.	96
5.47 Demonstrace postupného zvyšování teploty pro vzorek číslo 5. Datum měření 22.3.2018.	96
5.48 Graf box-plot pro hodnoty propustnosti středové linie při postupném chlazení PANI 4. Datum měření 9.3.2018.	98
5.49 Demonstrace dlouhodobé teplotní zátěže při teplotě 100°C , pro vzorek č. 2. Datum měření 22.3.2018.	98
5.50 Demonstrace dlouhodobé teplotní zátěže při teplotě 100°C , pro vzorek č. 5. Datum měření 22.3.2018.	99
5.51 Demonstrace propustnosti pro starší PANI vzorky.	99
5.52 Schéma pracoviště pro měření odrazivosti.	102
5.53 Měření odrazivosti.	103
5.54 Úvodní obrazovka pro měření odrazivosti.	105
5.55 Graf naměřeného výkonu na PANI vzorek č.1 při třetí sérii měření. Datum měření 5.4.2018.	107
5.56 Graf třetí série měření pro všechny PANI vzorky. Datum měření 5.4.2018.	107
5.57 Graf pro porovnání všech naměřených sérií pro PANI vzorek č.3.	108
5.58 Graf box-plot pro všechny PANI vzorky při třetí sérii měření odrazivosti.	109
5.59 Graf box-plot pro všechny naměřené série odrazivosti u PANI 3	109
5.60 Měření odrazivosti při zahřívání PANI.	111
5.61 Graf pro měření odrazivosti, při zahřívání PANI vzorku č.1. Datum měření 11.04.2018.	112
5.62 Graf pro měření odrazivosti, při zahřívání PANI vzorku č.3. Datum měření 11.04.2018.	112

5.63 Srovnání mezi pokojovou teplotou a zahříváním u měření odrazivosti pomocí grafu box-plot.	113
A.1 Dlouhodobá časová závislost vlivu stárnutí na odpor PANI vrstvy u vzorku č.2, pro všechna měření.	121
A.2 Dlouhodobá časová závislost vlivu stárnutí na odpor PANI vrstvy u vzorku č.4, pro všechna měření.	121
A.3 Dlouhodobá časová závislost vlivu stárnutí na odpor PANI vrstvy u vzorku č.5, pro všechna měření.	122
A.4 Graf postupného chlazení PANI vzorku č. 1, při první sérii měření. Datum měření 19.02.2018.	122
A.5 Graf postupného chlazení PANI vzorku č. 2, při první sérii měření. Datum měření 14.02.2018.	123
A.6 Graf postupného chlazení PANI vzorku č. 3, při první sérii měření. Datum měření 19.02.2018.	123
A.7 Graf postupného chlazení PANI vzorku č. 4, při první sérii měření. Datum měření 19.02.2018.	124
A.8 Graf postupného chlazení PANI vzorku č. 5, při první sérii měření. Datum měření 19.02.2018.	124
A.9 Graf první série měření odrazivosti pro všechny PANI vzorky.	125
A.10 Graf druhé série měření odrazivosti pro všechny PANI vzorky.	125
A.11 Graf třetí série měření odrazivosti pro všechny PANI vzorky.	126
A.12 Graf čtvrté série měření odrazivosti pro všechny PANI vzorky.	126
A.13 Spektrální charakteristika propustnosti pro PANI vzorek č.1 při pokojové teplotě (středová linie). Datum měření 10.1.2018.	127
A.14 Spektrální charakteristika propustnosti pro PANI vzorek č.1 při teplotě -10°C (středová linie). Datum měření 2.3.2018.	127
A.15 Spektrální charakteristika propustnosti pro PANI vzorek č.2 při teplotě 100°C (středová linie). Datum měření 6.4.2018.	128
A.16 Spektrální charakteristika propustnosti bez PANI vzorku (pouze světlo)	128
B.1 Fotografie PANI vzorků na konci měření.	129
B.2 Starší PANI vzorky.	129
B.3 Použitý halogenový zdroj.	130
B.4 Použitý spektrální analyzátor.	131
B.5 Funkce spektrálního analyzátoru.	131
B.6 Měřič výkonu PM100USB.	133
B.7 Sonda měřiče výkonu 700–1800 nm.	133
B.8 Laser s polarizátorem.	134

B.9	Výrobní parametry laseru, s kterým bylo měřeno.	134
B.10	Lineární posuv MTS50-Z8E s ovladačem motoru.	135
B.11	Pohled na měřicí zařízení pro reálnou simulaci teplot z horní části, kde byly vzorky vkládány.	135
B.12	Informační teploměry použité k měření.	136
B.13	Napájecí zdroje použité pro napájení měřicí soustavy.	136
B.14	Použitá svorkovnice při druhém způsobu měření odporu.	137
B.15	Informace o elektrovodivé pryži.	137
C.1	Screen programu APT config pro konfigurací motorů.	138
C.2	Screen programu APT config pro konfigurací motorů.	138
C.3	První část blokového schématu programu pro měření odrazivosti.	139
C.4	Druhá část blokového schématu programu pro měření odrazivosti.	139
C.5	Třetí část blokového schématu programu pro měření odrazivosti.	140
C.6	Čtvrtá část blokového schématu programu pro měření odrazivosti.	140
C.7	Pátá část blokového schématu programu pro měření odrazivosti.	141
D.1	Adresová struktura přiloženého DVD.	142

Seznam tabulek

2.1	Mezinárodní klasifikace kaučuků do základních skupin	25
2.2	Zkratky a relativní spotřeba nejběžněji používaných kaučuků	26
5.1	Přehledová tabulka polynomické regresní rovnice pro graf 5.14.	60
5.2	Přehledová tabulka polynomické regresní rovnice pro graf 5.15.	60
5.3	Přehledová tabulka polynomické regresní rovnice pro graf 5.17.	61
5.4	Explorační analýza hodnot odporu pro měření v čase. PANI vzorek č.3.	61
5.5	Shapiro-Wilkův test normality pro hodnoty odporu PANI 3, při stárnutí v čase. .	62
5.6	Explorační analýza pro postupné chlazení pro PANI vzorek č.2 při čtvrté sérii měření.	67
5.7	Shapiro-Wilkův test normality pro hodnoty odporu PANI 2 při postupném chlazení a čtvrté sérii měření.	67
5.8	Přehledová tabulka polynomické regresní rovnice pro graf 5.23.	72
5.9	Přehledová tabulka polynomické regresní rovnice pro graf 5.24.	72
5.10	Přehledová tabulka polynomické regresní rovnice pro graf 5.25.	72
5.11	Explorační analýza pro postupné zahřívání PANI vzorku č.3.	73
5.12	Shapiro-Wilkův test normality pro hodnoty odporu při zahřívání PANI 3 v čase. .	74
5.13	Explorační analýza hodnoty propustnosti pro PANI vzorek číslo 5. Datum měření 2.3.2018.	86
5.14	Explorační analýza pro propustnost měřenou v čase, u PANI 2.	87
5.15	Shapiro-Wilkův test normality pro hodnoty propustnosti PANI 2, při stárnutí v čase.	88
5.16	Explorační analýza pro postupné chlazení propustnosti u PANI 4.	91
5.17	Shapiro-Wilkův test normality pro hodnoty propustnosti u PANI 4 při postupném chlazení.	92
5.18	Explorační analýza pro postupné zahřívání u PANI 5.	100
5.19	Shapiro-Wilkův test normality pro hodnoty propustnosti u PANI 5, při postupném zahřívání.	100
5.20	Přehledová tabulka polynomické regresní rovnice pro graf 5.56.	106
5.21	Přehledová tabulka polynomické regresní rovnice pro graf 5.57.	108
5.22	Explorační analýza pro měření odrazivosti u všech PANI při třetí sérii.	108
5.23	Explorační analýza pro měření odrazivosti u PANI 3, pro všechny série.	108
5.24	Přehledová tabulka polynomické regresní rovnice pro graf 5.61 a 5.62	111
5.25	Explorační analýza pro měření odrazivosti, při porovnání mezi pokojovou teplotou a zahříváním	111

5.26	Shapiro-Wilkův test normality pro hodnoty odrazivosti, při porovnání zahřívání a chlazení.	113
B.1	Parametry halogenového zdroje	130
B.2	Parametry spektrálního analyzátoru	132

Úvod

Každý z nás používá v každodenním životě elektronická zařízení. Látka, která se nazývá luminofofor, se v nich běžně vyskytuje. Jde o starší televizory, žárovky, monitory a mnoho dalších zařízení, která využívají luminofofor k funkčnosti. Hlavní přínos má vlastnost, kterou luminofory vykazují, označovaná luminiscence. Tato vlastnost je velkým přínosem pro mnoho rozmanitých odvětví. Tyto technologie jsou ovšem staršího druhu, teprve až s objevením vodivých polymerů, vykazuje polyanilin s luminiscenčními vlastnostmi nejvyšší potenciál. Má dobrou stabilitu v prostředí, možnost změny vodivosti, velice dobrou reverzibilitu a vysokou stabilitu životního prostředí. Tyto vlastnosti, spolu s nízkou cenou a širokou dostupností, přímo vybízí, aby tato látka nebyla opomíjena.

Tato diplomová práce je interdisciplinárního charakteru a její zadání je dáno spoluprací s Centrem nanotechnologie. Cílem práce je měření různých elektrických a optických vlastností polyanilinových vzorků jako například spektrální odezva, polarizačních vlastností, vodivost a propustnost. PANI vrstva byla nanášena na laboratorních sklíčkách, které dodalo centrum nanotechnologií a katedra chemie. Pro účely měření byly navrženy a zkonstruovány měřicí soustavy pro měření odporu, propustnosti, odrazivosti a simulaci teplotní zátěže. Pro samotný proces byly tyto soustavy upraveny a automatizovány pro jednodušší a časově méně náročné měření.

Absolutní paralelnost měření nebyla ze startu dodržena kvůli nedostupnosti některých součástí a komponentů důležitých převážně pro měření propustnosti a odrazivosti. Posléze bylo měření prováděno pravidelně a systematicky na všech dostupných vzorcích.

Díky nastudovaným znalostem z vědeckých článků a předešlých zkušeností z jiných bakalářských či diplomových prací bylo odladěno hned několik problémů a měření bylo zefektivněno. Veškerá naměřená data budou mít praktický význam při výrobě homogenní vrstvy. Samotné zachování homogenity PANI vrstvy je důležité z hlediska dalších výzkumů polyanilinu.

První část této práce, konkrétně kapitoly o luminoforech, polymerech a polyanilinu, zajistí čtenáři nezbytné informace a teoretické podklady, které jsou nutné pro pochopení potenciálu, který polyanilin představuje. Kapitola měřitelné a optické vlastnosti obsahuje nezbytné informace potřebné pro samotnou praktickou část. Poslední úsek popisuje praktická měření, která byla prováděna na PANI vrstvách. Jde o měření odporu, propustnosti a odrazivosti. Všechny naměřené výsledky byly sledovány jak v čase za pokojové teploty, tak při různých teplotních zátěžích. Pro měření teplotní zátěže bylo zkonstruováno samostatné měřicí zařízení, které umožňovalo PANI vzorky jak chladit, tak zahřívat. Zařízení bylo sestaveno na vlastní náklady a umožňovalo zchladit vzorek až na -10°C a ohřát až na $+100^{\circ}\text{C}$ při pokojové teplotě. Praktická část popisuje čtenáři základní princip a smysl měření, návod na sestavení měřicího pracoviště a samozřejmě výsledky, které byly statisticky zpracovány a vyhodnoceny.

Závěr práce obsahuje shrnutí výsledků a doporučení pro další výzkum PANI vrstev.

1 Luminofoxy

Luminofoxy jsou již několik desítek let používány v mnoha rozličných odvětvích. Výzkum v tomto směru je velice příznivý a populární. Pokud se podíváme na náš současný život, můžeme luminofoxy najít například v starších CRT monitorech nebo zářivkách, díky kterým můžeme využívat jejich schopnost - luminiscenci. Luminofoxy nabízejí neskutečně velké množství využití, ovšem teprve v dnešní době má vývoj dobrou konjunkturu.

Luminiscence u luminofořů může vykazovat několik různých chemických složení. Nejpoužívanější luminofoxy obsahují základní látky a malé množství látky, která se nazývá aktivátor. Ten prodlužuje luminiscenci a rovněž může určovat barvu světla nebo svítivost. Základní látky jsou hlavně oxidy, sulfidy a sírany. Mezi aktivátory můžeme zařadit cenné kovy jako zlato, stříbro, případně různé sloučeniny [2], [3].

1.1 Luminiscence

Chemické zdroje světla jsou založeny na luminiscenci, která značí přebytek záření nad tepelným vyzařováním tělesa.

Luminiscenci můžeme rozdělit na fluorescenci, což je krátkodobé světélkování trvající přibližně zlomek sekundy, a fosforescenci, kde jde o dlouhodobé světélkování. Luminiscence vzniká působením jiného záření nebo elektronů, přičemž dochází k excitaci elektronů do vyšších stavů. Těmto látkám říkáme luminofoxy. Jedná se o látky, které mohou svítit i pokud jsou chladné. Dle podoby energie, kterou látka absorbuje, rozlišujeme následovně:

- fotoluminiscence - zdrojem energie je ultrafialové záření,
- elektroluminiscence - zdrojem energie je elektrický proud,
- chemiluminiscence - zdrojem je chemická reakce,
- bioluminiscence - zdrojem je biochemická reakce v živých organismech,
- triboluminiscence - zdrojem je vznik mechanické energie,
- sonoluminiscence - zdrojem je vyvolaná plastická deformace pevných látek,
- termoluminiscence - zdrojem je vyvolaná změna teploty po předcházejícím absorbování energie.

V optoelektronice se nejčastěji setkáváme s fotoluminiscencí a elektroluminiscencí [2], [9].

1.2 Svítivost luminoforu

Díky luminiscenci je látka předmětem výzkumu v osvětlovací technice, s níž úzce souvisí i svítivost.

Společnosti, jako například Inematix nebo PhosporTech, se zabývají výzkumem polovodičových či nano materiálů, ale také LED technologií. Obě tyto společnosti pobírají zásluhy za luminofor s nejvyšším podáním barev, až okolo 98 CRI. Nejvyšší hodnota CRI je 100 pro přirozené sluneční světlo. Klasické bílé LED dosahují CRI okolo 70. Technologii přímého nanášení luminoforových vrstev RadiantFlex na modré nebo UV LED.

Tato technologie nevyžaduje drahé směrovací komory ani vnitřní reflektory, a tím se náklady na výrobu velmi snížily [11], [12].

1.3 Využití luminoforu

Kromě žárovek, jak již bylo výše uvedeno, můžeme luminofory nalézt také v CRT monitorech, plazmových televizích, OLED, výbojkách a dalších zařízeních.

CRT technologie využívá dopad elektronů na vnitřní vrstvu na přední straně obrazovky, která obsahuje luminofor. Díky tomuto procesu se vytvoří světlo v oblasti viditelné části spektra. Pokud jde o barevné CRT monitory, ty obsahují luminofory třech základních barev RGB, které vytváří pixel. Každá barva má jiné chemické složení.

Plazmová technologie je založena na převodu UV záření na viditelné světlo. Tento princip je řešen stejně jako u CRT - pomocí luminoforu. Luminofor způsobí, že po pohlcení elektronu nebo UV záření vyzáří viditelné světlo. Celý plazma displej obsahuje matici miniaturních fluorescentních buněk (pixelů), které ovládá síť elektrod. Buňky jsou uzavřeny mezi dvěma tenkými skleněnými tabulkami, přičemž každá tato tabulka obsahuje malý kondenzátor a tři elektrody. Adresovací elektroda je umístěna na zadní stěně buňky, zatímco dvě transparentní zobrazovací elektrody se nacházejí na přední stěně. Tyto dvě elektrody jsou izolovány dielektrikem a chráněny vrstvou oxidu hořečnatého.

OLED technologie je založena na použití organických vodivých polymerů, Polyphenylelevinylenu (R-PPV) případně Polyfluorenu (PF). Oba polymery jsou využívány jako samostatné buňky, které emitují světlo s tlakem na matici. Tato vrstva je poté překryta polyanilinem, anodou a krycí vrstvou [3], [13], [14].

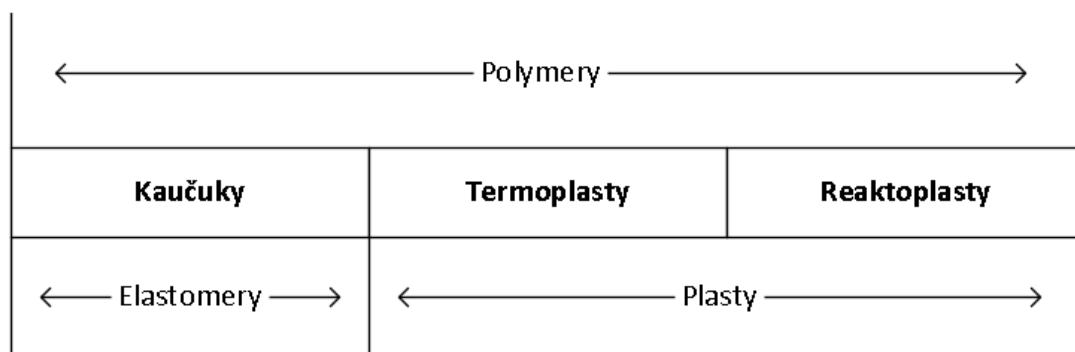
2 Polymery

Polymery jsou chemické látky, které mají význačné vlastnosti. Obsahují ve svých molekulách převážně atomy uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku, chloru a jiných prvků. V předchozí kapitole o luminoforech bylo představeno několik technologií, kde se uplatní využití luminoforu. Toto jsou ovšem starší technologie a jsou známé již několik desítek let. Až s objevením vodivých polymerů byl nastaven nový milník. Možnosti využití jsou neuvěřitelně široké, například senzorová optika, kdy lze rozšířit pole působnosti optických vláken. Optické vlákno tedy může působit například jako zdroj buzení.

Polymery jako výrobek jsou v tuhém stavu, pokud jej ovšem zpracováváme, můžou mít i jinou formu např. kapalnou. Tato forma dovoluje za určitého tlaku a zvýšené teploty formovat výrobky do různých tvarů, podle dané aplikace.

Nejstarší polymery můžeme najít v přírodě ve formě kaučuku, mléčných šťáv, takzvaný latex nebo škrob. Kromě přírodních polymerů existují také syntetické polymery. Vzhledem k velice pestrým vlastnostem se uplatňují v široké oblasti průmyslu, například při výrobě plastů. Polymery obecně popisujeme jako izolátory, existují ovšem i vodivé polymery. Vlastnost vodivosti objevil v roce 1970 náhodným pokusem student na instituci v Tokiu. Tento jev se v budoucnu hojně zkoumal.

Polymery můžeme rozdělit na elastomery a plasty, jak můžeme vidět na obrázku 2.1.



Obrázek 2.1: Základní rozdělení polymerů [1].

Elastometr je vysoce elastický polymer, který lze za běžných podmínek deformovat bez porušení. Tato deformace je převážně vratná. Nejčtenější podmnnožinou elastomerů jsou kaučuky, z nichž se vyrábí pryž.

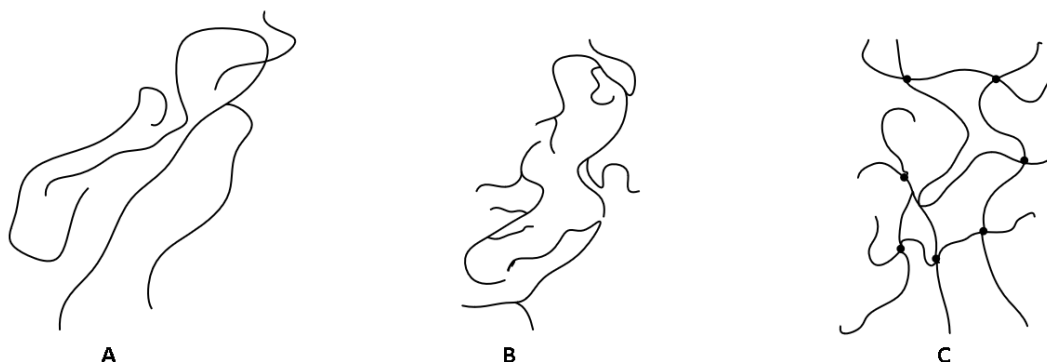
Plasty jsou polymery za běžných podmínek tvrdé. Při zvýšené teplotě je lze tvarovat. Pokud je změna z plastického do tuhého stavu vratná, jde o termoplasty, pokud jde o změnu trvalou,

hovoříme o reaktoplastech [1], [10].

2.1 Vlastnosti polymeru

Existuje spousta různých teorií a názorů na strukturu polymerů. Proto vznikla moderní makromolekulární teorie, která vychází z následujících předpokladů:

- makromolekulární řetězce mohou být lineární, rozvětvené nebo uspořádané do prostorové sítě (viz obrázek 2.2),
- makromolekulární řetězce nejsou tuhými útvary, ale následkem neustálého pohybu svých jednotlivých samostatně se projevujících úseků neboli segmentů. Nabývají různých geometrických uspořádání neboli různé konformace,
- vlastnosti polymerů závisí na jejich fázovém stavu, molekulové hmotnosti a chemickém stavu.



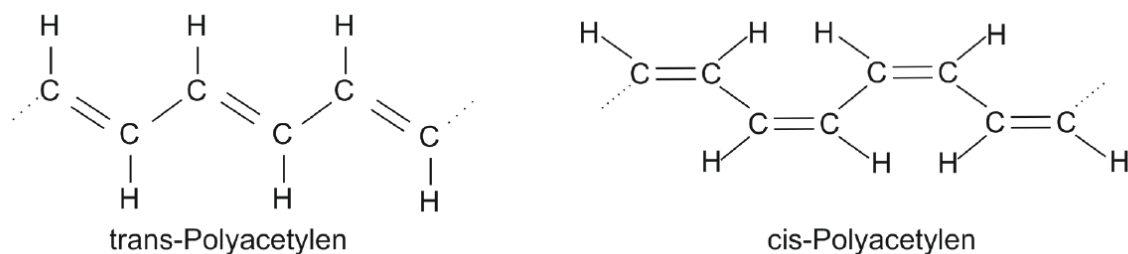
Obrázek 2.2: Schematické znázornění makromolekul. Lineární (a), rozvětvený (b) a sesítovaný (c) polymer [1].

2.2 Vodivost polymeru

Polymery jsou obecně známy jako izolanty, mající dobré mechanické vlastnosti. Uplatňují se jako elektrické či tepelné izolanty. Jedna z jejich předností je nízká hustota a s ní spojená hmotnost. Skládají se z dlouho opakujících se konstitučních jednotek.

Samotné vodivé polymery tedy tvoří samostatnou skupinu polymeru, které jsou schopny vést elektrický proud, oproti běžným polymerům. Jak již bylo zmíněno, tento jev objevil náhodným pokusem student. Dále byl tento jev zkoumán chemiky Hidekom Shirakawom, Alanem

G. MacDiarmidom a fyzikem Alanem J. Heegerem. V roce 2000 získali tito vědci Nobelovou cenu za chemii. Molekulární struktura konjugovaných polymerů obsahuje pravidelně se střídající jednoduché a dvojité vazby. Pokud k těmto vazbám přidáme polyblivé nosiče nábojů, které zabezpečí přenos, vznikne elektricky vodivý polymer. Za zmínku stojí polyacetylen, jelikož se řadí mezi nejjednodušší konjugované polymery z hlediska struktury. V případě tenkého filmu lze jeho vodivost zvýšit až milionkrát dopováním jodové páry. Při dopování anorganickými látkami je možné elektrické vlastnosti modifikovat. Polyacetylen má dvě různá uspořádání molekul (viz obrázek 2.3). Z organických polymerů dosahuje nejvyšší vodivosti, ovšem pro jeho nestálé vlastnosti na vzduchu se nepoužívá v praxi. Z hlediska stálosti je zajímavý například polyanilin, který je předmětem praktické části této diplomové práce [2], [3], [10].



Obrázek 2.3: Chemická stavba trans a cis formy polyacetyleny [3].

2.3 Výroba polymeru

Z hlediska průmyslové výroby lze polymery vyrábět několika způsoby. Chemicky nejjednodušší je polymerace samotného monomeru. Častější než tato metoda se ovšem používá polymerace v emulzi (emulzní polymerace) nebo suspenzi (suspenzní polymerace). Velmi malý počet monomerů lze polymerovat všemi způsoby. Výběr způsobu polymerace se zásadně řídí pomocí určení požadavku na vlastnosti výsledného produktu [1].

2.4 Polymerace

Jde o reakci, při které se uhlovodíky s dvojnými vazbami mohou spojovat ve větší celky, které nazýváme makromolekulami. Monomerem můžeme označit výchozí látku a polymerem výsledný hlavní produkt. Obrovské počty molekul monomeru jsou v řetězové reakci, při níž se vytváří dlouhé makromolekuly polymeru. Nevytváří se žádné jiné vedlejší produkty. Chemická struktura polymeru je identická jako u monomeru.

Produktem polymerace je makromolekulární řetězec, který roste do své finální délky za velmi krátkou dobu. V každém stádiu polymerace existují v reakční hmotě vedle sebe nezreagované molekuly monomeru a makromolekuly polymeru ve své výsledné podobě.

Rychlost polymerace a velikost vznikajících makromolekul je dána rychlostí jednotlivých dílčích dějů, ze kterých se samotná polymerace skládá. Jde o počátek reakce, její růst a konečnou fázi.

Pokud chceme zahájit polymerační proces, je nutné přivést do procesu chemické reakce určité množství energie. Molekuly monomeru lze uvést v činnost účinkem tepla, záření (včetně světla) a nebo aktivující látkou (iniciátorem) [1].

2.5 Přírodní polymery

Přírodní polymery byly prvními makromolekulárními látkami, které našly technické uplatnění. Řadí se mezi ně přírodní kaučuk, gutaperč nebo různé deriváty celulózy a kaseinu.

Přírodní kaučuk se nachází v některých rostlinách v podobě mlékovité šťávy zvané latex, který je uložen v trubkovitých buňkách, které se nachází ve spodní vrstvě stromu po celém povrchu, včetně kořenu a větví.

Složení kaučuku je proměnlivé. Závisí na druhu a stáří stromu. Průměrný obsah kaučukového uhlovodíku je přibližně 35%. Voda představuje největší podíl, a to 60%. Ostatní jsou bílkoviny, pryskyřice, anorganické látky a cukry.

Během několika hodin stání přírodní latex samovolně koaguluje. Pokud chceme prodloužit dobu uchovávání ve stavu rovnoměrné disperze a posléze koncentrovat, je důležité jej dříve stabilizovat. Jako nejčastější stabilizátor lze uvést amoniak.

Tyto polymery, které označujeme jako syntetické, v přírodě nevznikají. Vytváří je člověk pomocí svých dovedností. Syntetické polymery lze rozdělit na termoplasty, reaktoplasty a syntetické kaučuky [1].

2.5.1 Termoplasty

Jde o polymery, které lze zvýšením teploty uvést do stavu plastického ze stavu tuhého. Tato změna je vratná.

Mezi termoplasty můžeme například zařadit polyolefiny a fluoroplasty. Polyolefiny jsou homopolymery a kopolymery alkenů, které mají ve svých molekulách jednu dvojnou vazbu. Mezi nejdůležitější se řadí homopolymery a kopolymery ethyleny, propyleny a homopolymeru. Co se týče derivátů polyolefinu, jde o fluoroplasty. V molekulách fluoroplastů byly vodíkové atomy nahrazeny fluorovými buď zcela, nebo jen částečně. Zbývající atomy byly nahrazeny atomy chloru [1].

2.5.2 Reaktoplasty

Jde o polymery, které nevratnou chemickou reakcí přecházejí z lineárního do síťovaného stavu. Hovoříme o plastech, které zahřátím nebo přidáním příslušného prostředku přecházejí do nerozpustného a netavitelného stavu. Jejich uplatnění je ve výrobě různých lisovacích hmot, vrstvených materiálů, lepidel, nátěrových hmot, textilu, dřeva a kůže. Můžeme mezi ně zařadit fenoplasty, aminoplasty a různé druhy pryskyřic [1].

2.5.3 Syntetické kaučuky

Četný počet různých druhů industriálně vyráběných kaučuků si vyžádal jejich klasifikaci. Jelikož jde o poměrně dlouhé názvy, používají se častěji zkratky. Dle mezinárodních zkratek třídíme kaučuky do osmi základních skupin podle chemické struktury (viz tabulka 2.1). Pokud bychom chtěli kaučuky rozdělit v rámci hlavních oblastí, jde o kaučuky určené na všeobecné použití, speciální. Speciální kaučuky můžeme dále rozdělit na olejovzdorné a tepluvzdorné.

Tabulka 2.1: Mezinárodní klasifikace kaučuků do základních skupin

Označení skupiny	Chemická skupina makromolekulárního řetězce
M	nasycený uhlovodíkový řetězec
R	nenasycený uhlovodíkový řetězec
N	řetězec obsahující atomy dusíku
O	řetězec obsahující atomy kyslíku
Q	řetězec obsahující siloxanové vazby
T	řetězec obsahující atomy síry
U	řetězec obsahující současně atomy dusíku a kyslíku
Z	řetězec obsahující současně atomy fosforu a dusíku

Z kaučuku na všeobecné použití se dá vyrábět většina pryžových předmětů, různé díly technické pryže, spotřební zboží, pneumatiky, hadice a nebo třeba dopravní pásy. Mezi nejvýznamnějšími představiteli jsou polymery a kopolymery izoprenu a butadienu. Klasickým plnivem jsou saze.

Kaučuky se pro všeobecné použití díky svému téměř nepolárnímu charakteru rozpouštějí v alifatických a aromatických uhlovodících (benzín, benzen, toluen) nebo chlorovaných rozpouštědlech.

Pryže z kaučuku pro všeobecné použití bobtnají například v oleji. Oleje lze označit za dobrá změkčovadla. Mezi nejběžněji používané kaučuky patří kromě přírodního kaučuku především kaučuk butadienstyrenový, jež je význačný svou nesmírnou spotřebou. Další významná spotřeba patří pethylenpropylenovému butalkauču. Pro srovnání se můžeme podívat na tabulku 2.2.

Tabulka 2.2: Zkratky a relativní spotřeba nejběžněji používaných kaučuků

Zkratka	Název	Spotřeba kaučuků [%]	Určení
NR	přírodní kaučuk	32	pro všeobecné použití
IR	izoprenový kaučuk	3	
SBR	butadienstyrenový kaučuk	37	
BR	butadienový kaučuk	10	
EPM/EPDM	ethylenpropylenový kaučuk	7	
IIR	butylkaučuk	3	
CR	chloroprenový kaučuk	3	olejivzdorné
NBR	butadienakrylonitrilový kaučuk	3	
ACM	akrylátový kaučuk	0,5	
OT	polysulfidový kaučuk	0,1	
MQ	silikonový kaučuk	0,1	teplovzdorné
FPM	fluorouhlíkový kaučuk	0,1	

Olejivzdorné kaučuky se od kaučuků pro všeobecné použití liší především svou polaritou. Čím má olej větší polaritu, tím musí být polárnější kaučuk, z něhož je daná pryž vyrobena a má oleji odolávat.

Pokud máme nepolární olej, používáme často chloroprenový kaučuk, pokud jde o polárnější prostředí, dáváme přednost butadienakrylonitrilovému kaučuku. Další spektrum využití koresponduje převážně s finančními náklady. Dražší typy olejivzdorných kaučuků mohou odolávat například dlouhodobému působení vysokých teplot, mazivům, tekutým palivům a dokonce i kyselinám. Jde o akrylátové kaučuky, chlorsulfonovaný polyethylen až po fluorouhlíkové kaučuky. Největší odolnost vůči olejům vykazují pryže z polysulfidových kaučuků, ty však neodolávají teple.

K teplovzdorných kaučukům můžeme zařadit kromě fluorouhlíkových také kaučuky silikonové. Silikonové kaučuky můžeme označit za mrazuvzdorné. Speciální typy jsou použitelné k výrobě pryží používajících se v teplotním rozmezí od -90°C do 200°C , přičemž vlastnosti pryže se s teplotou mění jen velmi málo. Odolnost vůči vlhkému prostředí je ovšem prakticky nulová, jelikož v něm podléhají hydrolýze [1].

2.6 Odolnosti, koroze a degradace polymerů

Polymery mají opravdu zajímavé vlastnosti, konkrétně jde o jejich odolnosti vůči korozi. Jsou nejhledanějšími ochrannými prostředky. Korozi můžeme definovat jako nežádoucí změnu jejich chemického složení a vlastností. Způsobují ji různé vnější vlivy, jako povětrnostní podmínky, mikroorganismy, změny teplot a chemická činidla. Ke změnám nedochází jen pokud výrobek používáme, ale také již v závěrečných fázích výroby nebo při zpracování polymeru, a to často vlivem mechanického nebo tepelného namáhání. V tomto případě hovoříme o degradaci polymerů.

Pokud vystavíme polymery podmínkám přírodního prostředí, útočí na ně mnoho degradačních faktorů. Majoritní vliv má atmosférický kyslík, ozon, světelné i ionizační záření a mikroorganismy. Samozřejmě svůj vliv má také změna teplot, déšť atd. Intenzita působení jednotlivých faktorů je různá podle ročního období, geografické polohy, nadmořské výšky atd.

Jelikož se tato diplomová práce zabývá výzkumem změn vlastností z hlediska časové a teplotní zátěže polyanilinu, což je syntetický vodivý polymer, pojďme si nastínit jednotlivé odolnosti a degradace polymerů při působení různých vnějších vlivů [1].

2.6.1 Odolnost vůči kyslíku

Vzdušný kyslík, který oxiduje některé nízkomolekulární sloučeniny zejména za zvýšených teplot, působí svou oxidací i na polymery. Na změny jejich fyzikálních vlastností má velmi nepříznivý účinek. Oxidace je označována jako autokatalytický proces. Další z vlivů, které mají zásadní dopad na odolnost vůči kyslíku je difuze [1].

2.6.2 Odolnost vůči slunečnímu záření

Sluneční světlo je jeden z nejúčinnějších činitelů, který zaručuje přirozené stárnutí polymerů. Absorbuje-li makromolekula kvantum světelného záření o vlnové délce 300 nm, vzroste její energie asi okolo 377 kJ, čímž se uvede do silně aktivovaného stavu. Makromolekula, která je aktivovaná může absorbovanou energii přenést nárazem na jinou molekulu, či může být uvolněna jako fluorescence, fosforescence nebo teplo. Na tomto efektu je založena analýza polymerů ultrafialovým světlem, můžeme ji také nazvat spektroskopie [1].

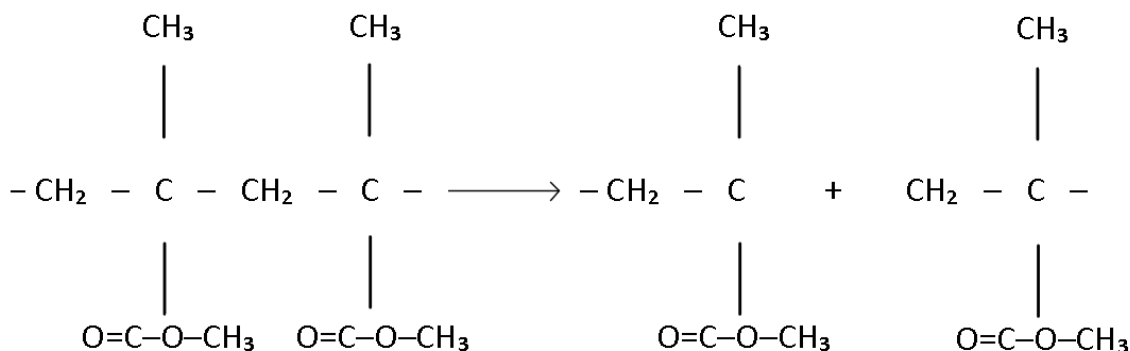
2.6.3 Odolnost vůči zvýšeným teplotám

Pokud zkoumáme odolnost vůči zvýšené teplotě, může se projevit dvěma způsoby:

- Polymer měkne - díky přijatému teplu se zvýší kinetická energie makromolekulárního řetězce do takové úrovně, že překoná přitažlivé síly a polymer se začne chovat jako kapalina.
- Mění se struktura polymeru - dochází k depolymeraci, jelikož makromolekulární látky se štěpí na nízkomolekulární produkty, popřípadě až na monomer, aniž by se změnilo jejich chemické složení. Odštěpují se nízkomolekulární zplodiny a dochází ke změně chemického složení - destrukci. Ta nastoupí zejména v závěrečné fázi celého procesu. Ve všech případech mluvíme o degradaci polymeru.

K depolymeraci dochází u polymerů, u kterých makromolekuly neobsahují žádné skupiny, jež jsou schopné chemicky reagovat při teplotách depolymerace nebo mají velmi vysokou vazebnou energii.

Polymery, uvolňující nízkomolekulární produkty (např. vodu, alkohol) destruuují dříve, než dojde k jejich depolymeraci. Pokud bychom se chtěli podívat na průběh depolymerace, můžeme si jej představit na obrázku 2.4, jako příklad nám poslouží polymethylmethakrylát. Na odolnost vůči teplotám se podíváme podrobněji i v kapitolách níže [1].



Obrázek 2.4: Ukázka tepelné iniciace u depolymerace [1].

2.6.4 Odolnost vůči ohni

Obecně lze říci, že polymery na tom s odolností vůči ohni nejsou dobře. Pokud splníme určité podmínky, lze označit všechny polymery za hořlavé. Jde o velmi omezující faktor. Dokonalé odstranění hořlavosti neexistuje, pouze můžeme snížit intenzitu hořlavosti.

Hoření polymeru je velmi složitý proces, začíná tepelným rozkladem v žáru plamene, po vzplanutí uvolňují produkty teplo, které rozloží další část polymeru. Proto hoření nejlépe odolávají polymery, které při vzniku plynných produktů, které se rozkládají, produkují nejvíce tepla. Odolnost vůči ohni vzrůstá, pokud se nám navyšuje poměr obsahu uhlíku a vodíku. Malou odolnost vůči ohni vykazují polymery depolymerující na hořlavý monomer a nebo ty, které se rozkládají na hořlavé zplodiny [1].

2.6.5 Odolnost vůči chemickým činidlům

Odolnost vůči korozi je přímo závislá na chemickém složení polymerů. Odolnost proti kyselinám snižují hydroxylové, esterové, nitrilové a jiné polární skupiny na polymerním řetězci. Jistou výjimku představují atomy halogenů. Polymery, které obsahují na svém hlavním řetězci atomy chloru, odolávají kyselinám, alkáliím, solím a do jisté míry i oxidačním činidlům. Všichni známe teflon, což je polytetrafluorethylen a je nejodolnějším polymerem. Pokud působí přítomnost dvojné vazby v řetězci polymeru, významně snižuje odolnost vůči vnějším vlivům, zejména vůči oxidaci. Odolnost proti organickým rozpouštědlům závisí na polaritě polymeru a jeho fázovém

stavu. Polymer obsahující polární skupiny je napadán polárním rozpouštědlem a stejné pravidlo platí naopak. Další důležitá věc pro odolnost polymerů vzhledem k chemickým činidlům je také, zda-li jsou v krystalickém nebo amorfním stavu [1].

2.6.6 Odolnost vůči mechanickému namáhání

Při mechanickém namáhání dochází k degradaci polymerních řetězců a k jejich zkracování. K tomuto jevu dochází zvláště při kontaktu se vzdušným kyslíkem. Tato mechanická degradace se významně podílí na korozi. Může probíhat radikálově nebo iontově. Rychlost degradace je závislá na frekvenci pohybu mechanického namáhání, teplotě, přítomnosti kyslíku, charakteru a velikosti částic přídavných látek a samozřejmě na struktuře samotného polymeru. Mechanické namáhání způsobuje pokles korozní odolnosti u některých polymerů. Pokud je makromolekulární látka při působení chemického činidla nebo atmosféry současně vystavena tomuto účinku, je korozní vliv velmi velký. Tento jev se označuje koroze za napětí [1].

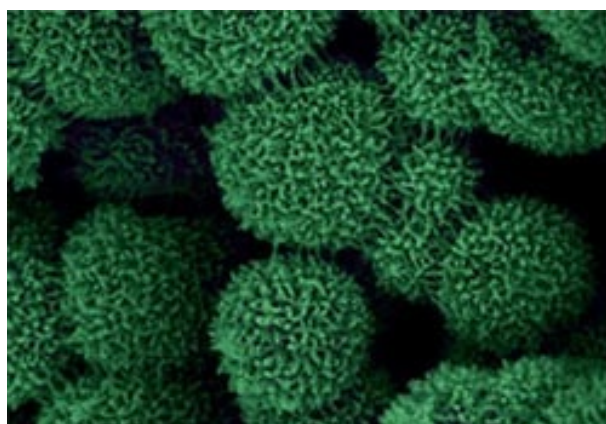
3 Polyanilin

Polyanilin patří do skupiny organických syntetických vodivých polymerů, který pravděpodobně je jeden z nejstarších. V průběhu studií se při jeho oxidaci vytvořily zelené plochy. Můžeme jej nalézt v mnoha různých formách s různým stupněm oxidace. Vykazuje různou chemickou strukturu, stabilitu a zbarvení. Jeho elektrické vlastnosti lze různě upravovat pomocí přidávání nebo odebrání elektronů za využití chemické reakce. Je možné tedy dosáhnout různých finálních vlastností s odlišnou vodivostí a dokonce lze vytvořit i úplný izolant. Má velice dobrou reverzibilitu a vysokou stabilitu životního prostředí. Tyto vlastnosti, spolu s nízkou cenou a širokou dostupností jeho derivátů, z něj dělají ideálního kandidáta na několik praktických aplikací, jako je snímání plynu, snímání pH a spousty dalších. Nejčastější studovaná forma je v tenké vrstvě nanosená na různých materiálech. V laboratořích se často setkáme se speciálními sklíčky, na kterých je vytvořena tenká vrstva PANI filmu. Sklíčka jsou transparentní a chemicky stabilní.

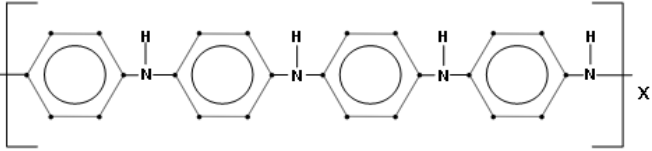
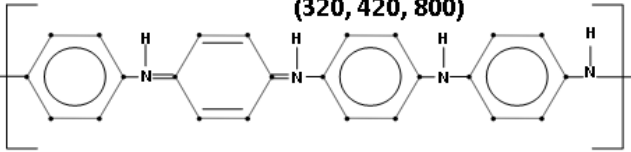
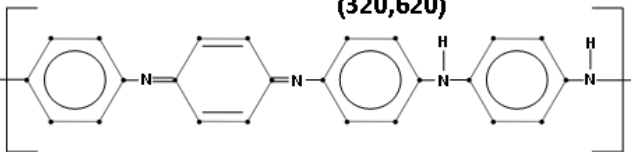
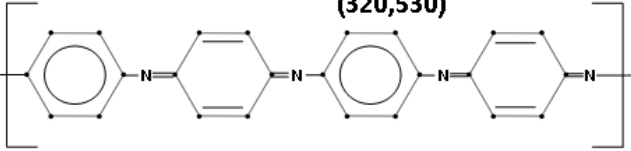
Výroba není složitá, výsledný produkt může nabývat několika různých forem, například granul, nanotrubičky a jiné. Zpracování tohoto materiálu už je problematičtější, jelikož v běžných rozpouštědlech jej nelze rozpustit. Jeho vlastnosti si můžeme prohlédnout na obrázku 3.2.

Polyanilin se vyrábí oxidací anilinu. V závislosti na podmínkách během oxidace můžeme identifikovat různé typy produktů. Anilinové dimery a semidimery jsou první produkty oxidace. V dalších krocích se produkují anilinové trimery obsahují fenazinové části nukleátů. Model fenazinových nukleátů nám nabízí vysvětlení různých supramolekulárních nanostruktur, které jsou vyrobené jako PANI.

Evoluce nanostruktur je pozorována pomocí kombinace mikroskopických a spektroskopických technik. Náhodná aglomerace nukleátů vyvolává na PANI granulích pravidelný shluk do stohů, které dále vedou do PANI nanotrubiček. Růst dalších nanostruktur vyžaduje výchozí prostředí. Model prostředí v kombinaci se spirálovitým nanotrubickým růstem je navržen tak, aby odpovídal tvorbě nanotrubiček a monomerních kapek sloužících jako prostředí pro mikrosféry. Podrobná chemická struktura nukleátu je stále zkoumána. Nukleáty adsorbují a samy sebe-shromažďují na různých rozhraních, což následně vede ke vzniku vodivé polymerní morfologie. Kontrola sebe-shromažďování nukleátů a růstu PANI v různých druzích prostředí v tomto procesu, společně s vodivostí PANI, je stále předmětem diskuze. Také jsou zvažovány nanostruktury vytvořené jinými vodivými polymery, zejména substituované PANI, polypyrrol apod. Současné recenze představují nejnovější vývoj v oblasti nanostruktur PANI v posledních několika letech a vylepšují modely navržené pro její tvorbu [4], [5], [6], [15].



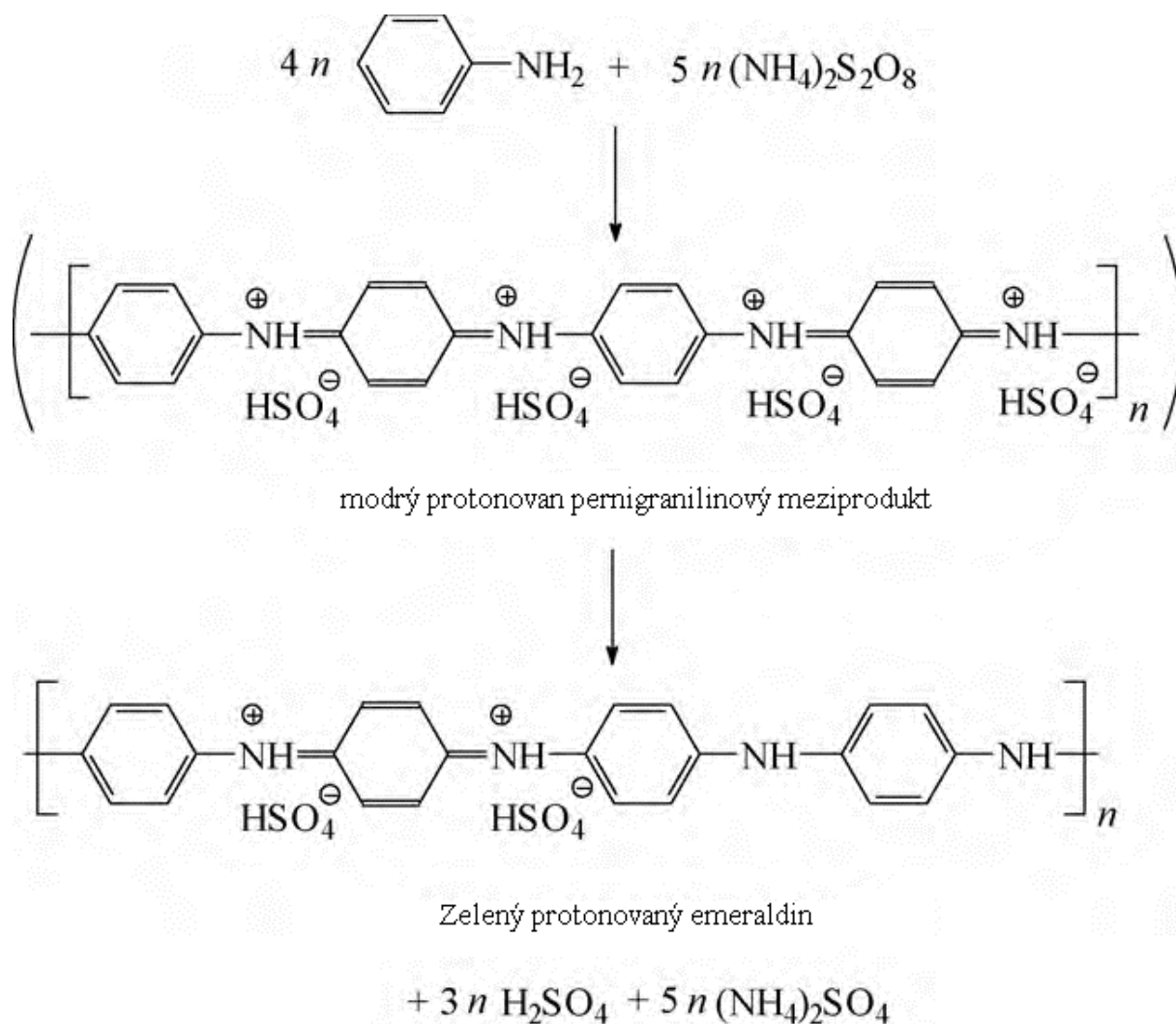
Obrázek 3.1: PANI v mikro měřítku [17].

Název a struktura	Barva (vlnová délka [nm])	Potenciál [V vs.SCE]	Poznámky
Leukoemeraldin 	Bezbarvý	< -0,2	Plně redukováný izolátor
Emeraldinová sůl 	Zelený (320, 420, 800)	+ 0,3 až +0,4	Částečně oxidovaný Protonizovaný vodivý
Emeraldiniová zásada 	Modrý (320,620)	+0,7	Částečně oxidovaný izolátor
Pernigranilin 	Purpurový (320,530)	+0,8	Plně oxidovaný izolátor

Obrázek 3.2: Formy a vlastnosti polyanilinu [16].

3.1 Průběh oxidace anilinu za působení různých kyselin

Polyanilin se typicky připravuje chemickou oxidací anilinu nebo aniliniových solí, jako je anilin-hydrochlorid nebo anilin-sulfát v kyselém vodném médiu. Přičemž lze říci, že nejčastějším oxidačním činidlem je peroxidisíran amonný. Jak oxidace probíhá můžeme vidět na 3.3.



Obrázek 3.3: Oxidace anilinu s peroxydisulfátem amonným v kyselém prostředí poskytuje emeraldinovou formu PANI. Protonizovaný pernigranilin je meziprodukt. Kyselina sírová a síran amonný jsou vedlejší produkty [4].

Vodíkové atomy odvozené od aniliniových molekul během jejich vazby na oligomerní a polymerní struktury se uvolňují jako protony. Kyselina sulfurová je vedlejším produktem. Hodnota pH se tedy v průběhu oxidace anilinu vždy sníží. Takový proces je někdy nazýván metodou klesajícího pH PANI. V závislosti na kyselosti reakčního média se mění poměr mezi neutrál-

ními molekulami anilinu a anilinovými kationty. Při pH 4.6 oba druhy koexistují ve stejných poměrech. Při vyšším pH převažují molekuly neutrálních anilinů, přičemž anilinové kationty jsou při nízké hodnotě pH převládající. Anilinové molekuly a kationty jsou dva různé chemické druhy. Anilinové kationty mají vyšší oxidační potenciál než anilinové molekuly a jejich oxidace je proto odlišná. Obecně dochází k snadné oxidaci neutrálních molekul, ovšem oxidace anilinových kationtů je obtížná. V praktických oxidačních experimentech se různé typy oxidace projevují různými profily kyselosti na základě časové závislosti pH 3.4, pokud je z důvodu zjednodušení oxidace anilinu vyvolána reakce ve vodě za mírně kyselých podmínek v důsledku přítomnosti peroxodisíranu amonného, lze rozlišovat tři oxidační fáze viz 3.4.

Oxidace anilinu může být zahájena v kyselém nebo alkanovém médiu. Některé fáze mohou v průběhu oxidace chybět v závislosti na počátečním pH reakční směsi viz (3.5). Pokud oxidace začíná za alkalických podmínek v 0,2 M hydroxidu amonného, rychle se produkují anilinové oligomery a reakční směs se stává hnědou. Krátké oligomery, dokonce i ve fázi diméru, jsou nerozpustné ve vodě a tvoří krystaly. Povrch krystalů při kontaktu s peroxidsíranem amonným oxiduje na hnědé produkty tvořené většími oligomery. Vodivý polymer PANI se typicky připravuje v kyselém prostředí v roztoku velmi silných kyselin. Když se oxidace anilinu provádí při vysoké kyselosti např. 0,1 M kyseliny sírové, exotermní tvorba hnědých oligomerů není pozorována kvůli jejich malému množství. Počáteční malé zvýšení teploty je způsobeno mícháním. Vzhledem k velmi nízké koncentraci neutrálních molekul anilinu se pomalu vytvářejí krátké oligomery, zejména semidinové dimery. Světlá modrá barva pozorovaná v tomto stupni byla přidělena oxidovanému anilinovému dimeru N-fenyl-p-benzochinondiiminu. Semidiny se následně podílejí na tvorbě trimerních nukleátů [4].

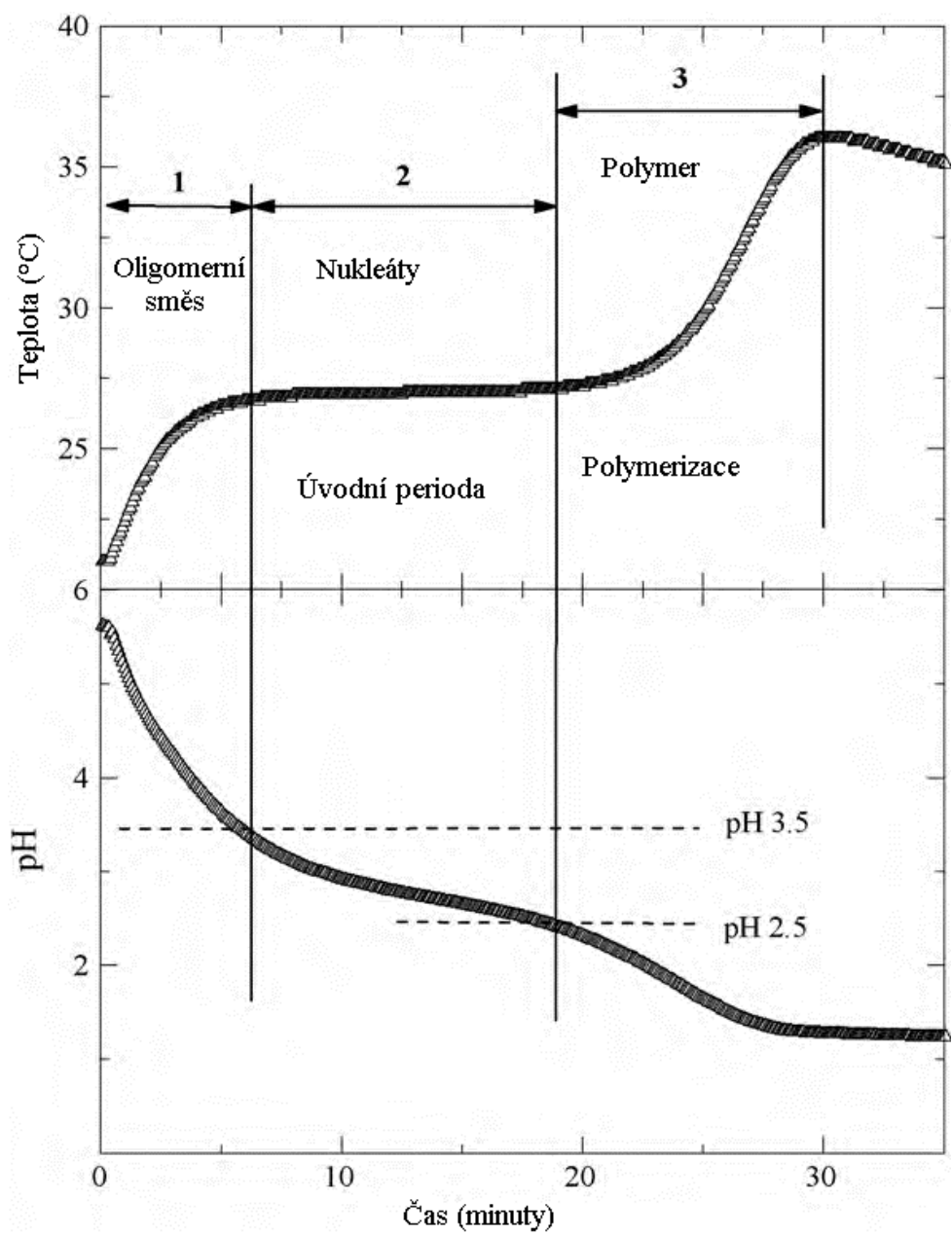
3.2 Polyanilinové nanostruktury

Počátek jednotlivých PANI nanostruktur spočívá ve třech po sobě jdoucích krocích a to:

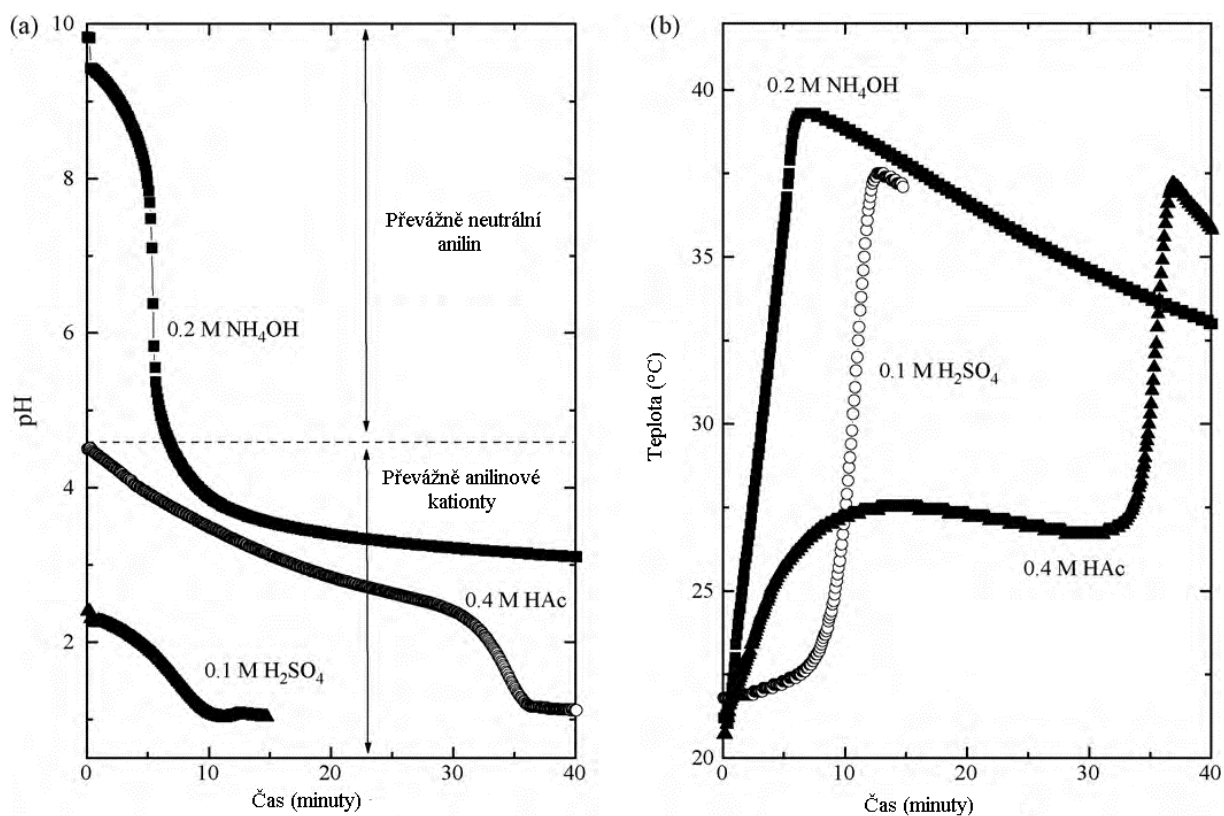
- tvorba nukleátů,
- jejich organizace a sebeorganizace,
- růst PANI řetězců z nukleátů.

Model fenazinových nukleátů předpokládá, že anilinové oligomery a nukleáty se mohou organizovat ve dvou způsobech:

- sebe-shromažďování,
- organizace způsobena adsorbci na různých površích a rozhraních.



Obrázek 3.4: Různé fáze oxidace anilinu při různých hodnotách pH [4].



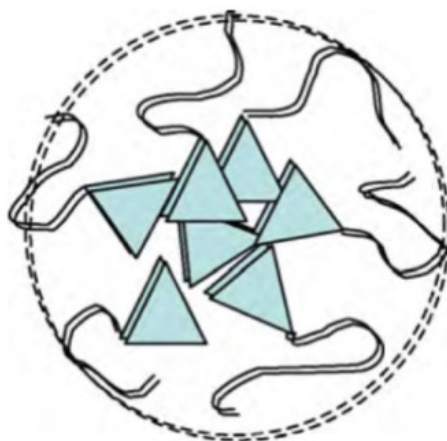
Obrázek 3.5: Kyselina a teplotní profily při oxidaci 0,2 M anilinu s 0,25 M peroxodisíranem amonným začínají v médiu s vysokou kyselostí (0,1 M kyselinou sírovou), s nízkou kyselostí (0,4 M kyselinou octovou) a alkalickými roztoky (0,2 M hydroxid amonný) [4].

Oba tyto mechanismy mohou fungovat současně. Příslušná nanostruktura PANI je následně získána růstem řetězců PANI ze sebe-shromažďování nebo organizovaných nukleátů. Nukleáty produkují sloupcovité stohy stabilizované interakcí g - g mezi fenazinovými heterocykly, což se zdá jako hlavní hnací síla při výrobě jednorozměrných nanostruktur. Fenazin má schopnost produkovat jednorozměrné stohy stabilizované soudružnou interakcí g - g . Na stabilizaci nanostruktur se také mohou podílet interakce vazby vodíku a jeho síťování. Stohy oligomerů mají schopnost krystalizovat. Takovéto krystaly mohou působit jako prostředí, ve kterém roste PANI nanotrubice.

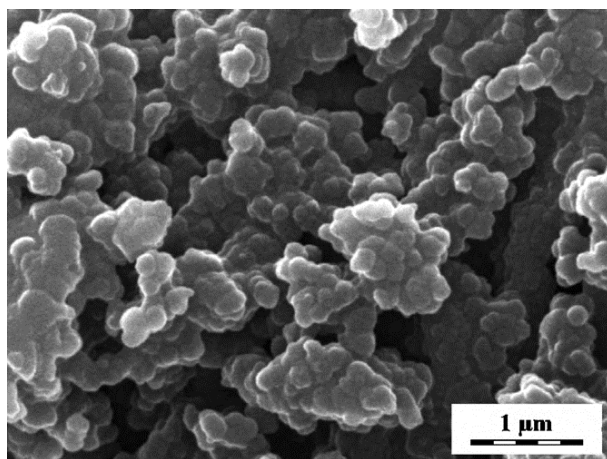
V závislosti na druhu organizace nukleátů může následný růst PANI produkovat různé morfologie. Jde o granule a nanovlákná v kombinaci s prostředím nanotrubice. Jiné struktury vyžadují přítomnost vzoru prostředí a zahrnují tenké vrstvy, povlaky a další komplexní struktury jako nanoštetce nebo ochlupené oblasti. Některé rozměry v různých strukturách jsou velmi podobné. Týká se to poloměrů nanovrstev a kolidních částic nebo tloušťky stěn nanotrubic. Všechny mají velmi úzké rozměry, které se liší v závislosti na různých experimentálních podmínkách, typický rozsah je 50–250 nm. Tuto skutečnost ilustruje strukturální podobnost všech nanostruktur u PANI [4].

3.3 Granule

Granulová forma je nejtypičtější struktura vytvořená v silně kyselém prostředí, při $\text{pH} < 2,5$ s použitím velmi silných oxidantů o vysoké koncentraci anilinu (viz obrázek 3.6). Tvorba nanogranulí je podmíněná náhodnou agregací částic, která vzniká při vysoké koncentraci částic vytvořených v průběhu krátké indukční periody. Pokud jde o typické podmínky tvorby vodivého polymeru, je tato forma nejvíce studovaná. Agregace částic má za následek růst prvních granulí. Tvorba nanogranulí předpokládá náhodnou agregaci nukleátů. Taková situace se může vyskytnout při vysoké koncentraci nukleátů, které se produkují během krátké doby indukce. Jde o typické podmínky pro přípravu PANI a z tohoto důvodu jde o nejběžnější morfologii. Nukleáty náhodně aglomerují v kontinuální fázi a tento postup je upřednostňován před stohováním. Rozpustnost PANI ve vodě je omezená, ovšem nerozpustné hydrofobní částice jsou absorbované už vytvořenými granulemi a způsobují růst nových granulí. První granule jsou produkovány homogenními částicemi, zatímco růst kulaté struktury je heterogenní. Granulová forma souhlasí s konceptem vodivých ostrůvků, často používaných ve vodivých polymerech. Řízená fáze je reprezentována řetězcem v blízkosti středu částic. Takto uspořádané oblasti o velikosti 20–50 nm byly skutečně pozorovány pomocí elektronového mikroskopu s velmi vysokým rozlišením. Nacházejí se zde oddělené špatně vodivé amorfní oblasti, které se skládají z náhodně propletených řetězců po obvodu granule. Takovýto model může vysvětlovat mnoho fyzikálních vlastností konduktivních polymerů [4].



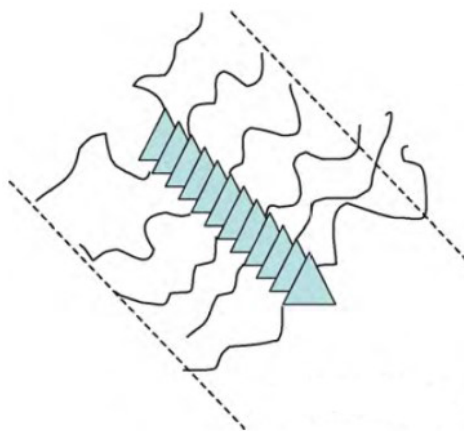
Obrázek 3.6: Forma granule [4].



Obrázek 3.7: Granulová morfologie polyanilového prášku [4].

3.4 Nanovláknna

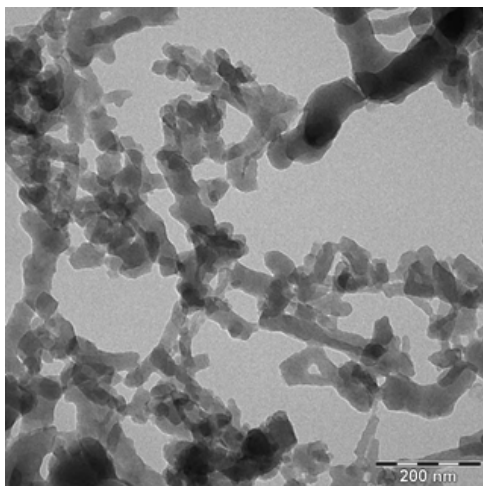
Nanovláknna jsou představitelé jednorozměrných objektů s typickými rozměry okolo několika desítek nanometrů a s vysokým poměrem stran (viz obrázek 3.8). Z polymerních struktur jsou nejvíce studovaná nanovláknna, která jsou označována jako nanodráty. Průměr typicky dosahuje 20–100 nm. Nanovláknna jsou rozvětvená a vytvářejí pole, sítě, svazky a jiné složitější struktury. Je důležité rozlišovat nanotrubičky a nanovláknna. Některé zdroje uvádí nanovláknna, ale ve skutečnosti může jít o nanotrubičky. Předpokládá se, že za příznivých podmínek vytvářejí anilínové nukleáty stohy, které jsou stabilizované g - g interakcí mezi oligomery obsahující fena-zin. Polyanilinové řetězce rostou kolmo z jediného stohu nukleátů a vytvářejí tělo nanovláknna. Růst nanovrstvy je výhodný před začátkem nových nanovrstev v homogenní fázi. Nové nukleáty se pravděpodobně vyrábějí přímo na hydrofobní čelní straně rostoucího nanovláknna, čímž se rozšiřuje jeho jednorozměrná sloupcová struktura. Adsorpce libovolných volných nukleátů v nanovláknnech vede k jejich rozvětvení, což můžeme vidět na obrázku 3.9. Předpokládá se, že poloměr nanovláken je úměrný délce řetězců PANI, které rostou z jejich středu. Z tohoto důvodu se poloměr nanovláken snižuje se zvyšující se teplotou, stejným způsobem jako molekulární hmotnost řetězců PANI [4].



Obrázek 3.8: Forma nanovláknna [4].

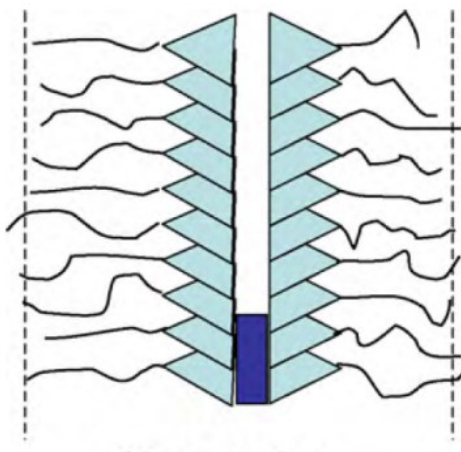
3.5 Nanotrubičky

Stejně jako nanovláknna jsou nanotrubičky jednorozměrné objekty, ovšem s přítomností vnitřní dutiny (viz obrázek 3.10). Průměr obsahuje desítky až stovky nanometrů s konečnou délkou několika mikrometrů. Růst nanotrubiček je na rozdíl od nanovláken, podmíněný přítomností předlohy. Ověření přítomnosti dutiny s průměrem 10–150 nm je vykonáno pomocí transmisní elektronové mikroskopie. Hrubost stěn za daných experimentálních podmínek dosahuje 50–200



Obrázek 3.9: Polyanilinová nanovlákná připravená metodou ředění [4].

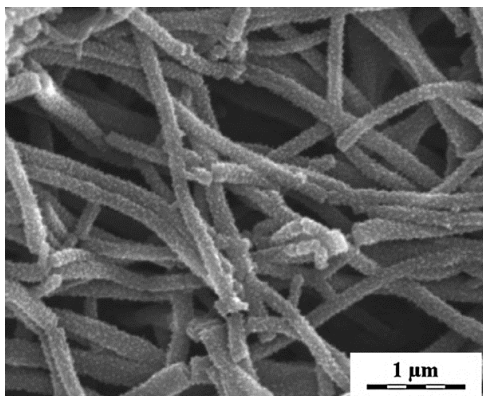
nm. Stěny mohou mít zrnitou morfologii. Jde o jedny z nejzajímavějších objektů mezi nanostrukturami, vyráběných pomocí vodivých polymerů (viz obrázek 3.11). V různých literaturách je navrženo několik modelů nanotrubního růstu. Většina vyžaduje přítomnost nějakého vzoru, neboli šablony. Můžeme zmínit například modely šroubovitého růstu, rotačního růstu nebo postupného rozpouštění jádra atd.



Obrázek 3.10: Polyanilinová nanovlákná připravená metodou ředění [4].

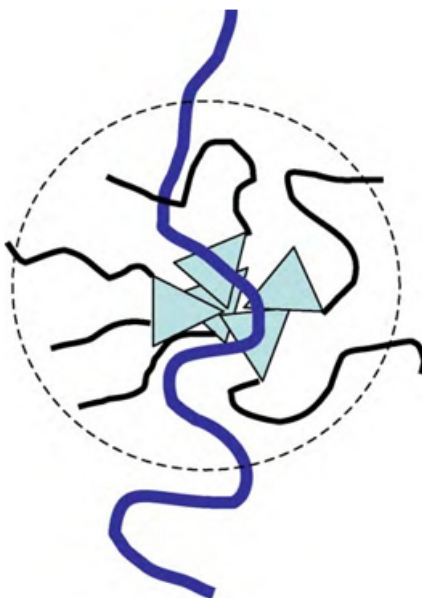
3.6 Koloidní částice

Koloidní částice se vyrábějí opět polymerací anilinu za přítomnosti vhodných polymerů, které jsou rozpustné ve vodě nebo použitím stabilizátorů nanočástic. Strukturu si můžeme prohlédnout na obrázku 3.12. Koloidní nanočástice se vyrábějí při oxidaci anilinu za přítomnosti vhodně roz-



Obrázek 3.11: Nanotrubička skenovaná pomocí elektronové mikroskopie připravená v kyselině jantarové [4].

pustného polymeru. Jejich tvar může být různorodý, s velikostí 100–500 nm. Jako synonymum se používá výraz disperzní částice a jev bývá označován jako disperzní polymerace. Monomer v polymeraci je smíchaný s reakčním médiem, čímž je dosaženo výsledného nerozpustného polymeru. Předpokládá se, že částice anilinu jsou absorbované v řetězech polymerního stabilizátoru. Na rozdíl od precipitační polymerace se zabrání makroskopické separaci polymeru díky přítomnosti sterického stabilizátoru a vytvoří se koloid.

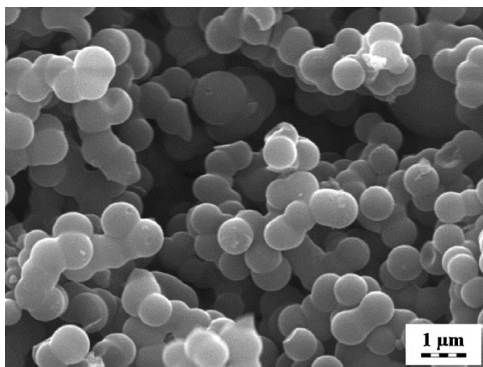


Obrázek 3.12: Koloidní částice [4].

3.7 Nanosféry a mikrosféry

Nanosféry polyanilinu disponují průměrem pod 200 nm. Je vypořováváno, že doprovází strukturu nanotrubiček, ovšem nejde o dominantní produkt. Submikrometrické kuličky jsou připravovány oxidací anilin-hydrochloridu v ethylenglykolu za použití přebytku okysličovadla (viz obrázek 3.13).

Mikrosféry o velikosti několika mikrometrů jsou produktem anilinové oxidace, která byla zahájena za alkalických podmínek. Hodnota pH je pro tuto syntézu velmi důležitá. Jde o podmínky, aby pH zůstalo na alkalické straně v průběhu syntézy. Mikrosféry utvořené z anilinových oligomerů se následně produkují.



Obrázek 3.13: Submikrometrické kuličky získané oxidací hydrochloridu anilinu v ethylenglykolu [4].

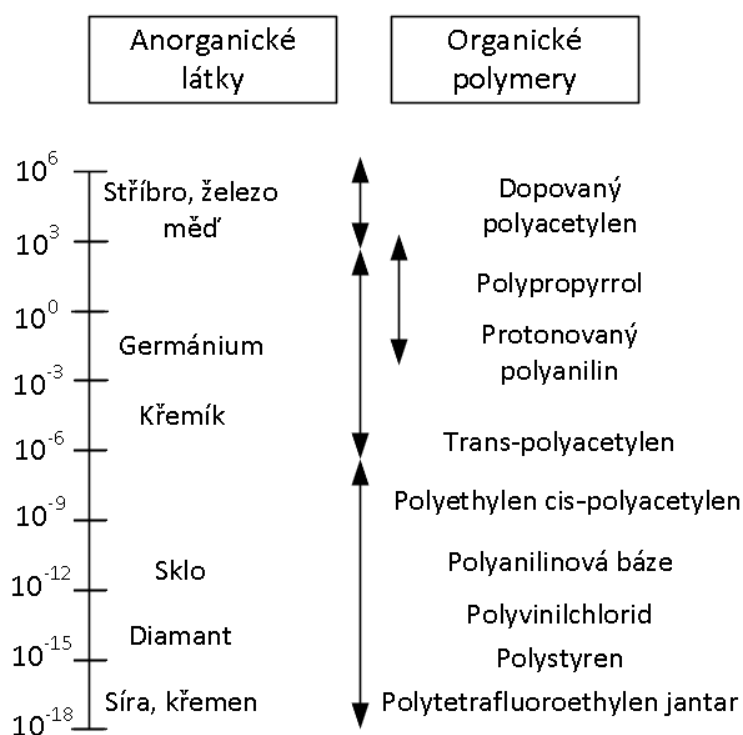
4 Měřitelné elektrické a optické vlastnosti PANI

Polymery vykazují různé chemické, optické a elektrické vlastnosti. V rámci této diplomové práce se zabýváme měřením elektrické vodivosti, odrazivosti a optické propustnosti. Podrobněji jsou tyto měřitelné vlastnosti popsány níže.

4.1 Elektrická vodivost

Pokud porovnáme mechanismus transportu elektrického náboje polymeru s pevnými, kapalnými a plynnými látkami, nalezneme jisté odlišnosti. V porovnání s kapalinami a plyny vykazují polymery stabilnější tvar, avšak oproti pevným látkám jsou přizpůsobivější při reakcích na vnější podněty.

Přenos je ovlivněn neuspořádaností, která zapříčiňuje lokalizaci náboje. Harmonický vodivý polymer je složen z jednorozměrných řetězců se stejnými konstitučními jednotkami, v kterém dochází k delokalizaci π -elektronů. Delokalizace je vykonávána po celé délce řetězce. Tyto elektrony vytvářející pásy podobné polovodičovým pásům. Měrnou vodivost vybraných organických a anorganických látek si můžeme prohlédnout na obrázku 4.1.



Obrázek 4.1: Měrná vodivost vybraných organických a anorganických látek [2].

Vodič, který je připojen k napětí, změní svůj chaotický pohyb nosičů nábojů na pohyb, který označujeme jako uspořádaný. Atomy v mřížce vytvářejí překážky nosičům nábojů, a tím brání jejich hladkému průchodu. Můžeme tedy říci, že elektrický odpor popisuje schopnost materiálu bránit průchodu elektrickému proudu. Elektrický odpor označujeme písmenem R a jednotka odporu je Ω (ohm). Vyjadřujeme jej jako podíl elektrického napětí U a proudu I [3].

$$R = \frac{U}{I}. \quad (4.1)$$

Schopnost materiálu vést elektrický proud popisuje elektrická vodivost. Označuje se písmenem G a jednotkou je S (Siemens). Matematicky ji lze vyjádřit jako podíl elektrického proudu I a elektrického napětí U .

$$G = \frac{I}{U}. \quad (4.2)$$

Elektrickou vodivost je možné také vyjádřit jako převrácenou hodnotu odporu, tedy podíl jednotky a odporu R . Základní pravidlem je, že čím vyšší máme odpor, tím je nižší vodivost [18].

$$G = \frac{1}{R}. \quad (4.3)$$

4.2 Optická propustnost

Propustnost neboli transmitanci, lze popsat jako ztrátu světla při průchodu látkou. Propustnost je vyjádřená v procentuální podobě. Při použití spektrometru je znázorněná jako podíl intenzity záření procházející látkou k intenzitě záření, vynásobenou koeficientem 100.

$$Transmittance [\%] = \frac{S\lambda - D\lambda}{R\lambda - D\lambda} \cdot 100. \quad (4.4)$$

Inverzní k transmitanci je absorpce, ovšem při použití logaritmické stupnice. Schopnost roztoku nebo vrstvy látky absorbovat záření je matematicky vyjádřena jako záporný dekadický logaritmus propustnosti látky či roztoku. Také můžeme tento výraz nazývat optická hustota.

$$Absorbce = \log_{10} \frac{S\lambda - D\lambda}{R\lambda - D\lambda}, \quad (4.5)$$

$D\lambda$ označuje tmavou intenzitu na vlnové délce λ . $R\lambda$ je referenční intenzita na vlnové délce $S\lambda$. λ je jednoduchá intenzita na vlnové délce λ [3].

4.3 Odrazivost

Optická odrazivost je definována jako poměr světla, které je odraženo od materiálu, k množství světla do padlého na materiál. K odrazivosti dochází buď na povrchu materiálu, nebo přímo

v jeho objemu. Na tuto vlastnost má vliv vlnová délka, směr dopadajícího a odraženého paprsku, polarizace, povrch materiálu, typ materiálu a jeho chemické složení. Z povrchové charakterizace známe přímý nebo difuzní odraz. Přímý odraz je vytvořen na hladkém povrchu, u kterého platí zákon odrazu. Difuzní odraz je rozptýlen do směru blízkého přímému odrazu, a nebo rovnoměrně do ostatních směrů, dokonce i nazpět ke zdroji [3].

4.4 Optické vlastnosti polyanilinu

Dle provedeného měření z vědeckého článku [8] je známo, že propustnost T_λ a odrazivost R_λ spektra PANI při měření za pokojové teploty v rozsahu 200–2500 nm s použitím počítačově řízeným dvou-paprskovým spektrofotometrem, který má chybovost ve výši 1%. Jako reference byl použit při měření propustnosti čistý křemíkový substrát. Tento substrát byl identický s tímtéž, který byl použit při výrobě PANI vrstvy.

Měření odrazivosti bylo provedeno za použití AL-zrcadel, tedy zrcadel s hliníkovou vrstvou na předních stranách. Optické konstanty byly vypočteny za použití počítačového programu s upravenou technikou. Absolutní hodnoty měřené propustnosti a odrazivosti v rozdílných vlnových délkách po korekci jsou dány dle [8] jako:

$$T_{exp} = \left(\frac{I_{ft}}{I_q} \right) \cdot (1 - R_q), \quad (4.6)$$

Kde I_{ft} a I_q jsou intenzity procházejícího světla skrz křemíkové filtry. a R_q odrazivost křemíkového substrátu.

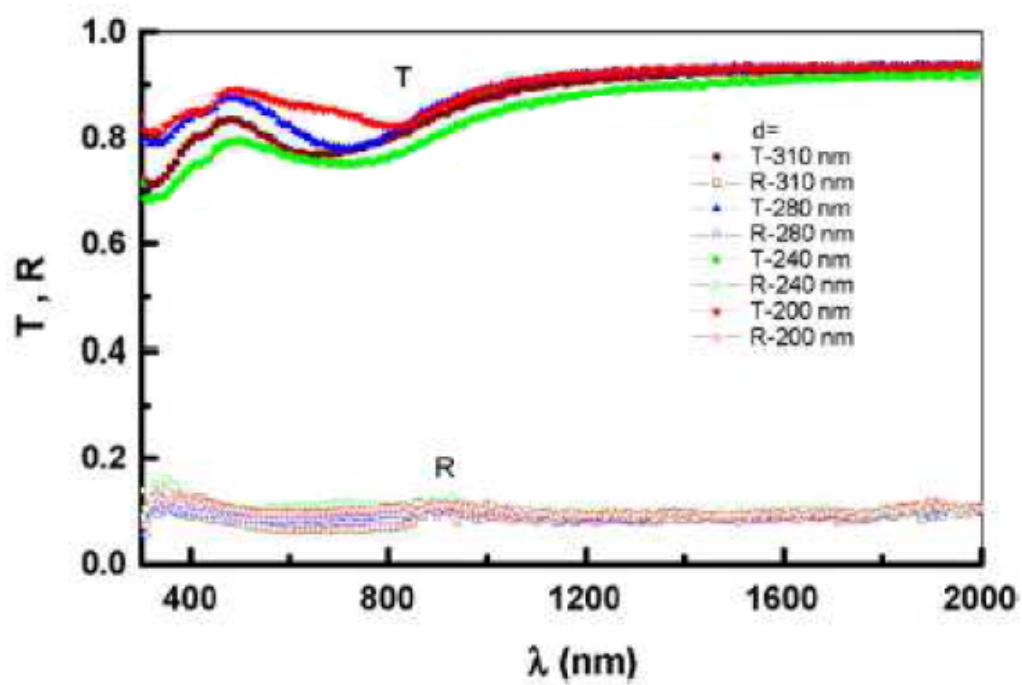
$$R_{exp} = \left\{ \left(\frac{I_{fr}}{I_{AL}} R_{AL} R_Q \left(1 + [1 - R_q]^2 \right) \right) \right\} - T^2 R_q, \quad (4.7)$$

Kde I_{AL} je intenzita odraženého světla od AL-zrcadla. I_{fr} je intenzita světla odraženého vzorku dosahující reflektoru a R_{AL} je odrazivost AL-zrcadla.

Spektrální závislost propustnosti T a odrazivosti R při vlnových délkách 200–2500 nm pro PANI při rozdílných homogenitách je znázorněna na obrázku 4.2, který demonstruje, že světlo není ovlivněno disperzí a při vlnových délkách větších jak 800 nm se chová vrstva konstantně, stává se transparentní a žádné světlo není absorbováno nebo rozptýleno. Při menší vlnové délce než je 800 nm vykazuje existenci absorpční oblasti.

Optické konstanty jako je index lomu a absorpční index, byly určeny z absolutních hodnot měřené propustnosti a odrazivosti. Absorpční index byl dále použit k získání hodnoty absorpčního koeficientu α .

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}. \quad (4.8)$$



Obrázek 4.2: Spektrální závislost propustnosti a odrazivosti [7] [8].

organické molekuly, které mají klasické vlastnosti jako PANI, vykazují charakteristiky optických anomálií v porovnání s anorganickými materiály, a to díky jejich unikátní molekulární struktuře [7], [8].

5 Praktická část

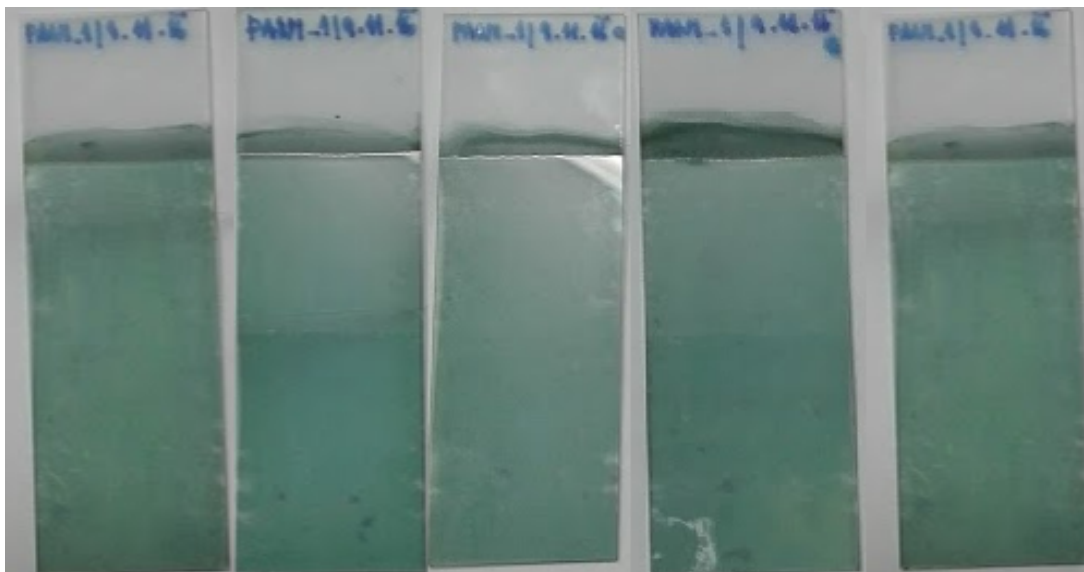
V rámci praktické části této diplomové práce bylo provedeno velké množství měření na PANI vzorcích. K dispozici bylo 5 vzorků s PANI vrstvou a 5 vzorků montmorillonitových nanokompozitů. Tyto vzorky si můžeme prohlédnout na obrázku 5.1 a 5.2. Nanokompozity byly zkoumány v rámci jiné diplomové práce, tato práce se zabývá čistě polyanilinovými vzorky. Rovněž bylo k dispozici 17 starších PANI vzorků, které byly měřeny v diplomové práci [3].

PANI vrstva byla nanesena na speciálních laboratorních sklíčkách. Tyto sklíčka měla rozměry 76 mm x 26 mm x 1 mm.

Přísady anilin, kyselina sírová a persíran amonný byly zakoupeny od Lach-Ner, Česká republika, a připraveny na použití. Sklíčka byla nejprve umyta v mýdlovém roztoku, následně opláchnutá destilovanou vodou a ethanolem. V závěru došlo k vysušení. Aby bylo zabráněno oboustrannému povlaku skleněného sklíčka s PANI vrstvou, jedna strana sklíčka byla překryta lepicí páskou. Na přípravu PANI filmu (vrstvy) byla použita chemická polymerizace anilinu smícháním dvou roztoků. První obsahuje 0,2 M anilinium sulfátu připraveného v 0,5 M kyselině sírové, která slouží jako zdroj kationtů a druhý obsahuje 0,1 M persíranu amonného rozpuštěného v destilované vodě při izolované teplotě, která působí jako oxidační činidlo. Před začátkem polymerace sklíčka, která byla pověšená za pomoci klipů na provazu ponořeném do kádinky. Ihned po přidání reaktantů začala na sklíčkách tenká PANI vrstva růst. V průběhu polymeračního procesu byla sklíčka vyndána z reakční směsi. Po 20 minutách byla promyta v 0,2 M kyseliny chlorovodíkové a v závěru vysušená. Sušení je vykonávané fénem ve vzdálenosti přibližně 30 cm při horizontální poloze sklíčka. Výrobní proces všech vzorků dostupných k měření byl identický. PANI vzorky poskytlo Centrum Nanotechnologií a Katedra chemie na VŠB-TUO.



Obrázek 5.1: Ukázka PANI a MMT vzorků v ochranném obalu.



Obrázek 5.2: Ukázka PANI vzorků před započítím měření.

Hlavním cílem této práce bylo zjistit změnu parametrů PANI při stárnutí v čase a při různé teplotní zátěži. Na těchto laboratorních vzorcích bylo prováděno měření odporu, propustnosti a odrazivosti během pokojové teploty nebo s aplikovanou teplotní zátěží. Teplotní zátěž v našem případě znamená oproti klasickému měření při pokojové teplotě dva odlišné stavy. První varianta teplotní zátěže znamenala, že vzorky byly vystaveny snížené teplotě. Druhá varianta znamenala teplotu zvýšenou.

Měření probíhalo na měřicích zařízeních od firmy Thorlabs (více o této firmě na [19]). Tyto součástky a zařízení byly programovatelné a za účelem výzkumu bylo pomocí grafického vývojového prostředí LabVIEW vytvořeno automatizované měřicí pracoviště. Více o softwaru LabVIEW je k nalezení v [20]. Všechna měření byla systematicky prováděna na všech PANI vzorcích, které byly k dispozici. Bohužel vzorek č.1 se dva týdny před ukončením měření u spodní části zlomil a stal se tak nenávratně poškozeným. Měření nicméně na tomto vzorku probíhala nadále.

Pro měření odporu byl použit VA multimetr UNI-T UT70A. Pro měření propustnosti a odrazivosti byla sestavena automatizovaná měřicí pracoviště pomocí komponentů od firmy Thorlabs či vlastních prostředků.

Pro simulaci různých teplotních zátěží bylo zkonstruováno měřicí zařízení pro reálnou simulaci teplotních zátěží. Více o tomto zařízení v kapitole 5.1.

První kroky měření probíhaly vždy za pokojové teploty a pozorovalo se přirozené stárnutí v čase. Jakmile byl tento krok splněn, započalo měření se zařízením pro reálnou simulaci teplot. V první fázi započalo chlazení vzorků, jelikož je obecně známo, že snížená teplota by neměla mít takové degradační účinky na PANI vrstvu jako zahřívání. V závěrečné fázi měření byly vzorky

zahřáty.

Vyhodnocení bylo následně graficky a statisticky zpracováno. Na analýzu dat byla použita polynommická trendová čára 2. stupně. V případě vyhodnocení dat odrazivosti 3. stupně. Výstupem je aproximační rovnice, společně s hodnotou spolehlivosti R^2 . Čím je hodnota R^2 bližší 1, tím je trendová čára spolehlivější. Funkce polynommické regrese je definována jako:

$$f(x) = P_0 + P_1 \cdot x + P_2 \cdot x^2 + \dots + p_n \cdot x^n, \quad (5.1)$$

kde p_i jsou neznámé parametry, které chceme určit a n je stupeň polynomu. Polynommická trendová čára byla použita na analýzu u většiny grafických výstupů.

Pro další statistická vyhodnocení byla využita explorační analýza, a grafy box-plot. Při nutnosti použít rozšířené statistických zpracování proběhlo ověření normality. V závislosti na výsledku normality byl proveden test o shodě rozptylů. Při zamítnutí normality nebyl test o shodě rozptylu prováděn a přešlo se na více výběrový Kruskal-Wallisův test. Pokud byla normalita splněna, a test o shodě rozptylů byl zamítnut, opět byl proveden Kruskal-Wallisův test. Pokud test o shodě rozptylů nebyl zamítnut, bylo provedeno testování ANOVA. Data byla případně doplněna o intervalové odhady středních hodnot nebo mediánů v závislosti na výsledku normality dat.

Podrobnější postupy a informace o každém provedeném měření, jsou popsány v kapitolách níže, včetně zhodnocení naměřených výsledků a statistického zpracování. V příloze práce jsou k nalezení rozšířené publikace výsledků, fotografická dokumentace pracoviště a materiály k softwaru LabVIEW. Veškerá naměřená data, grafické výstupy a použitý software jsou k nalezení na přiloženém DVD.

5.1 Sestrojené měřicí zařízení pro reálnou simulaci teplotní zátěže

Teplotní zátěž, a to jak pro chlazení či zahřívání, byla simulována pomocí zkonstruovaného zařízení, s Peltierovými články, které si lze prohlédnout na obrázku 5.3. Schématické znázornění lze nalézt na obrázku 5.4 a 5.5. Více o Peltierových člancích v kapitole 5.2. Toto zařízení umožňovalo chladit vzorek až do -10°C . Pokud byla snížena teplota v místnosti, bylo možné chladit až do výše -15°C . Rovněž se možnosti změny teploty odvíjely od výkonnosti napájecího zdroje.

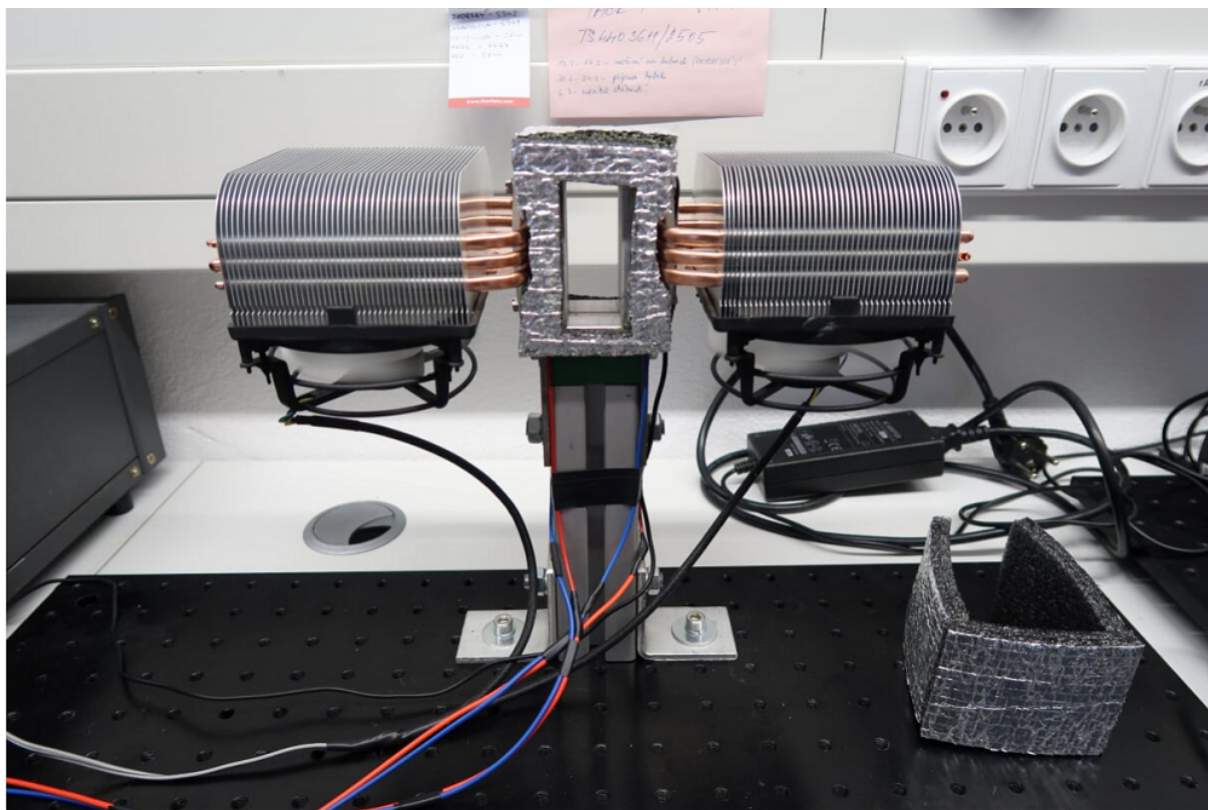
Jak vypadá PANI vzorek vložený v zařízení, společně s okolím při chlazení, lze vidět na obrázku 5.6, zachyceném termokamerou. Zahřívání bylo možné až do $+100^\circ\text{C}$. Při větší teplotní zátěži než $+100^\circ\text{C}$ se začala poškozovat samotná konstrukce. Při experimentování bylo zjištěno, že při teplotě $+130^\circ\text{C}$, se Peltierovy články nenávratně poškodí. Peltierovy články byly chlazeny dvěma ventilátory Arctic Cooling Freezer 7.

Vzorky byly vkládány do otvoru, v horní části přístroje. Tento otvor byl uzpůsoben přímo na míru pro PANI/MMT vzorky. Po vložení vzorku nadchází výběr a to buď zahřívání, nebo

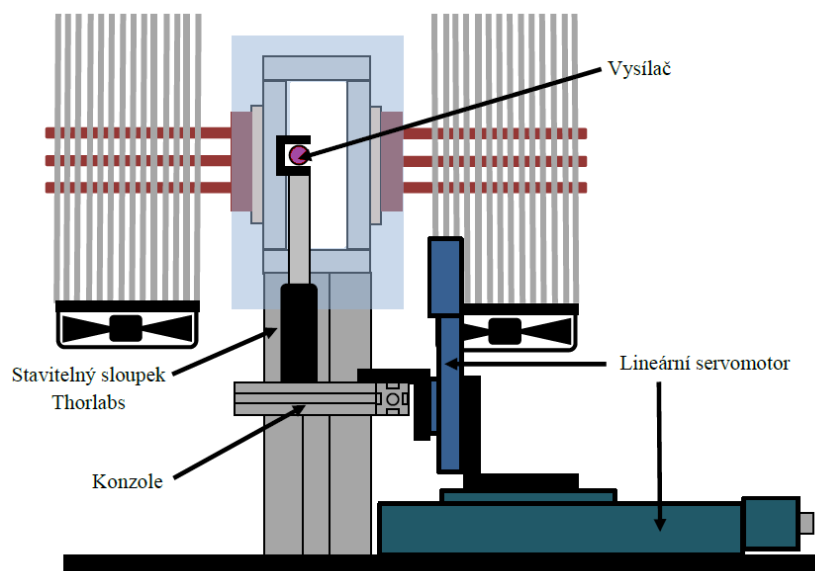
chlazení. Podle toho, zda-li bude prováděno chlazení nebo zahřívání se zapojí napájecí vodiče z Peltierových článků na danou polaritu. V případě změny z chlazení na zahřívání stačí polaritu přehodit. Nutné je nezapomenout aktivovat ventilátory Arctic Cooling Freezer 7, jelikož Peltierovy články musí být neustále chlazeny. Zařízení je bezúdržbové, možná jen doporučuji mít po dlouhodobém chlazení připravený suchý hadřík na vysušení vnitřní plochy, jelikož po oteplení z minusových teplot se vytvoří po celé vnitřní ploše orosení.

Zařízení na reálnou simulaci teplotní zátěže a to jak zahřívání či chlazení, bylo použito pro měření odporu a propustnosti. Pokud šlo o měření elektrického odporu, byla na PANI vzorek přitlačena speciální sonda se šesti kovovými vývody, potaženými elektrovodivou pryží. Při měření propustnosti byly na kolejnici upevněny lineární posuvy a umístěna oproti sobě optická vlákna. Kvůli konstrukčním limitům nebylo možné toto zařízení při měření odrazivosti použít.

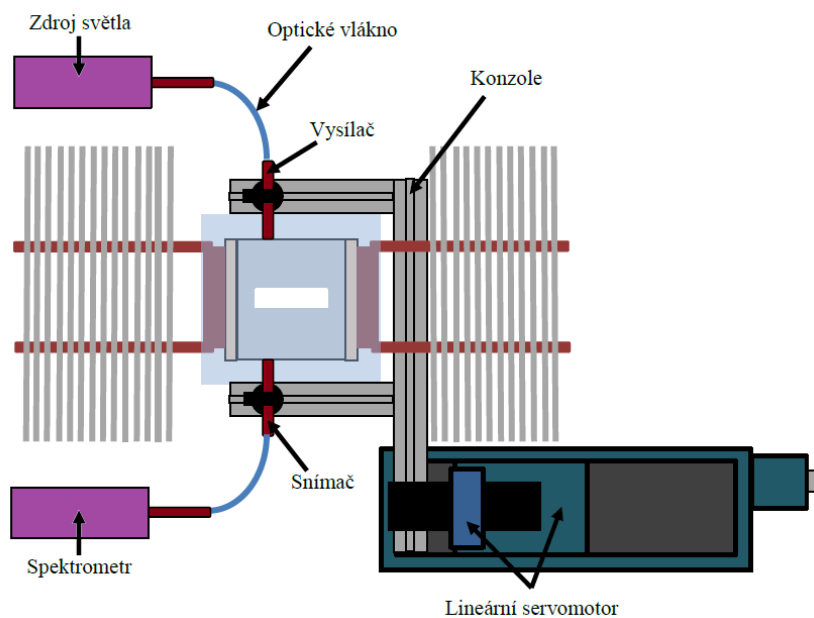
Podrobnější postup o daném měření je vždy popsán v každé kapitole.



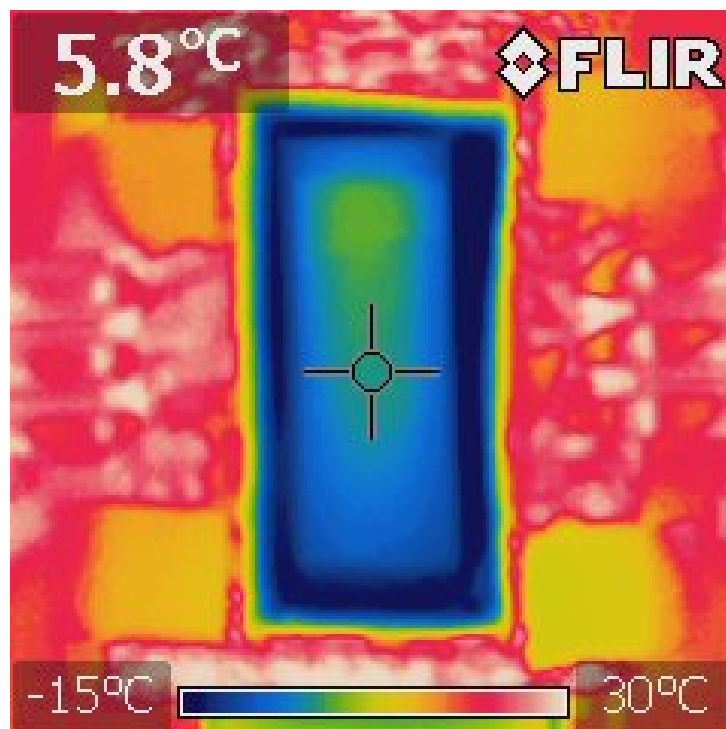
Obrázek 5.3: Sestrojené chladicí zařízení určené pro měření vzorků při teplotní zátěži.



Obrázek 5.4: Schématické znázornění zařízení pro reálnou simulaci teplot - přední pohled.



Obrázek 5.5: Schématické znázornění zařízení pro reálnou simulaci teplot - horní pohled.



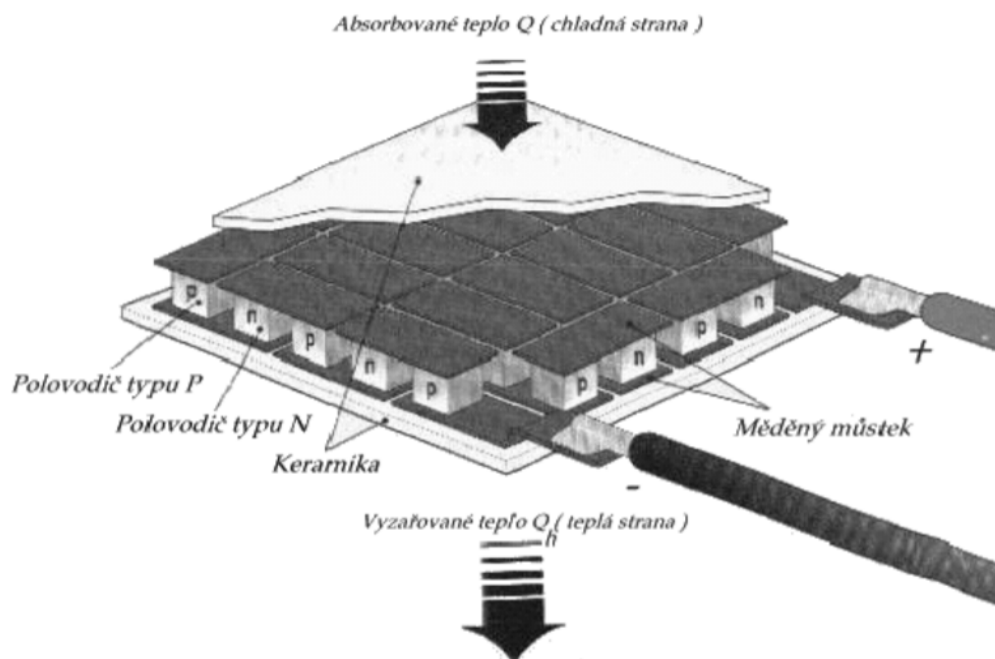
Obrázek 5.6: Pohled na chladicí proces zachycený termokamerou.

5.2 Peltierův článek

Peltierův článek je elektronická součástka skládající se z pole přechodů dvou rozdílných materiálů. Nejčastěji bývá používán bismut a tellur. Přechody PN jsou sériově zapojeny a uspořádány do větších celků. Každá z vztyčených ploch je opatřena keramickou destičkou, z nichž jedna chladí a druhá se zahřívá. Keramická destička slouží jako izolant, musí mít však dobrou tepelnou vodivost.

Sloupky tvořené polovodiči typu P a N, jsou na jedné straně vodivě spojeny spojovacím můstkem. Spodní kontaktní plochy, které se nacházejí na druhé straně, jsou určeny pro přívod elektrické energie. Spojovací můstek a kontaktní plošky absorbují nebo vyzařují teplo. V místě styku polovodiče se spojovacím můstkem vzniká nežádoucí přechodový odpor, který značně ovlivňuje dosažitelnou chladicí kapacitu článku a maximální rozdíl teplot mezi chladnou a teplou stranou. Ideálně je množství absorbovaného tepla na chladné straně a vyzářeného tepla na teplé straně závislé na součinu Peltierova koeficientu a proudu procházejícího polovodičem. Zvýší-li se proud tekoucí obvodem, zvětší se rozdíl teplot mezi oběma stranami, ale také množství tepla vedeného polovodičem.

Strukturu Peltierova článku si lze prohlédnout na obrázku 5.7 [21].



Obrázek 5.7: Peltierův článek.

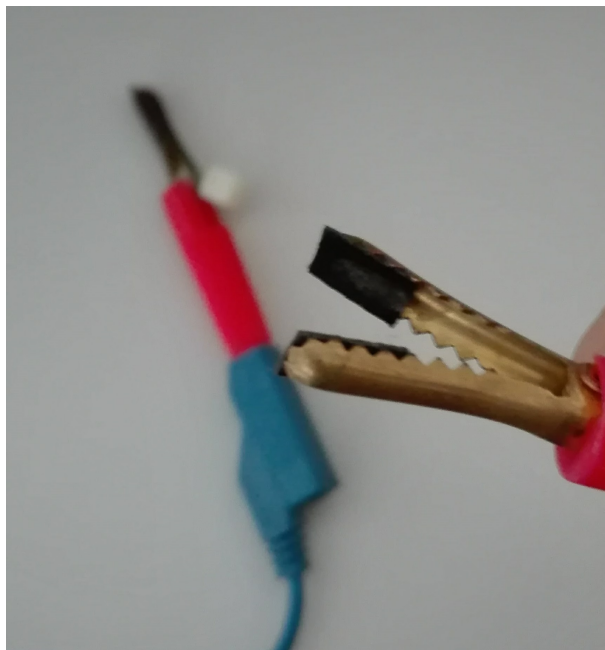
5.3 Měření odporu PANI

První pracoviště a zároveň měření bylo zaměřeno na měření odporu na PANI vrstvě. Byla zkoumána změna vlastností v důsledku působení času a různé teploty. Teoretický podklad lze nalézt v kapitole 4.1. Měření probíhala dvěma způsoby.

První způsob spočíval v přímém připnutí koncovek měřících sond z VA multimetru, na samotné tělo vzorku. Z předešlých zkušeností je známo, že fyzický kontakt kovových konců sond má fatální následky pro samotnou PANI vrstvu, jelikož ji vysoce poškozuje. Proto byly konce měřících sond potaženy elektrovedivou pryží. Při měření odporu v diplomové práci [3] byly použity k upevnění vzorku speciální kovové kancelářské sponky potažené elektrovedivou pryží, na které byly připnuty měřící sondy z VA. Elektrovedivá pryž má převážně ochranné vlastnosti, aby kovový hrot sondy VA multimetru vzorek nepoškodil.

Oproti tomu v této práci byly přímo měřící sondy z VA, potaženy elektrovedivou pryží (viz obrázek 5.8). Sondy byly připnuty přímo na tělo vzorku a díky tomuto kroku bylo dosaženo eliminace přebytečného odporu a zkreslování výsledku, které působila kancelářská sponka. Samotný způsob připnutí kontaktů měřících sond z VA multimetru si lze prohlédnout na obrázku 5.9. Kontakty měřících sond byly připnuty v závislosti na momentálním způsobu měření. Na vzorku se měřilo příčně, úhlopříčně a nebo podélně. Více o samotném měření v kapitole 5.3.1.

Pomůcky určené k prvnímu způsobu měření:



Obrázek 5.8: Měřicí sondy vedoucí z VA multimetru pokryté elektrovedivou pryží.



Obrázek 5.9: Měření odporu prvním způsobem.

- multimetr UNI-T UT70A 0,8%+1digit,
- měřicí sondy vedoucí v VA multimetru,
- vodivá pryž na bázi silikonového kaučuku. Parametry pryže (viz obrázek B.15),
- PANI vzorek.

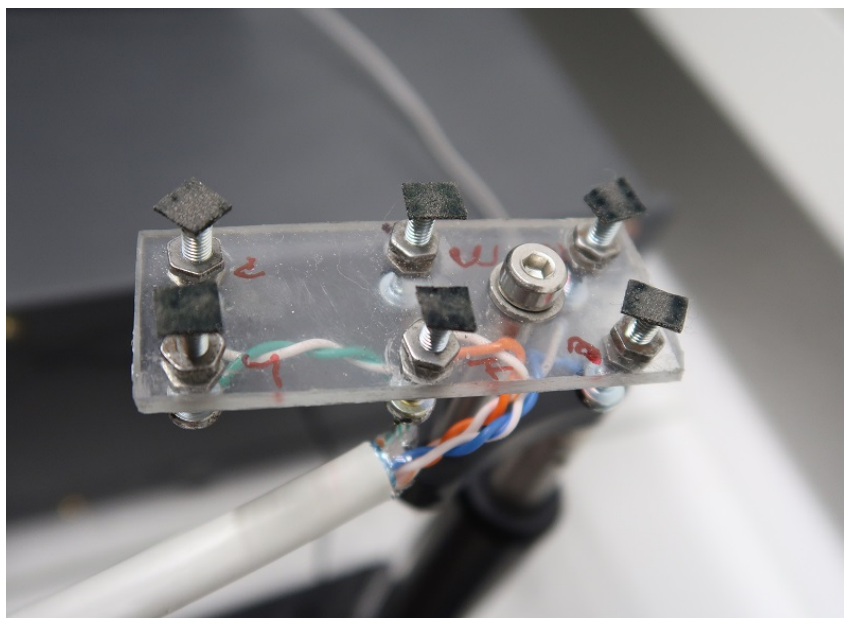
Výhoda tohoto měření spočívala v jednoduché manipulaci a časové nenáročnosti. Nevýhoda spočívala v tom, že i přes elektrovodivou pryž, která měla především ochranný význam, se krajní PANI vrstva na vzorku díky mechanickému tření poškozovala. Elektrovodivá pryž byla průběžně měněna.

Druhý způsob spočíval ve využití sestrojeného měřicího zařízení (viz 5.3) a začal se používat, jakmile započal výzkum vlivu teplotní zátěže na PANI vrstvu. Pro tyto účely byla vyrobena speciální měřicí sonda (viz 5.10) tvaru obdélníku - přesně podle tvaru vzorku. Tato sonda měla šest kovových vývodů. Na tyto vývody byla nalepena elektrovodivá pryž kvůli minimalizaci destrukčních vlivů na vzorek při měření. Poté se celá plocha sondy umístila pomocí posuvné tyče do zařízení, ve kterém již byl vzorek vložen. Konstrukce se přitiskla na PANI vzorek a všech šest kovových vývodů vedoucích ze sondy, vytvořilo na PANI vrstvě přímý kontakt. Od kovových vývodů sondy, které doléhaly na PANI vzorek, vedla kabeláž do speciální svorkovnice (viz B.14), která měla šest pozic pro měření v několika směrech. Do těchto pozic ve svorkovnici bylo možné vložit nebo přiložit konec měřicích sond z VA multimetru a mohlo začít samotné měření. Jednotlivé pozice byly očíslovány 1 - 6. Obrovským přínosem tohoto měření byla možnost jakýchkoliv měřicích kombinací, za krátký čas. Vše bylo měřeno v závislosti přiložení kontaktů měřicích sond z VA multimetru na příslušná čísla kovových vývodů. Během několika sekund bylo možné lehce změřit podélné, příčné či úhlopříčné měření. Přidáno bylo měření menších úhlopříček. Celý proces měření si můžeme prohlédnout na obrázku 5.11.

Za hlavní výhodu lze považovat, oproti prvnímu způsobu zaručení, vždy stejné pozice měření pro šest měřicích bodů v průběhu měření. U prvního způsobu nebylo možné dodržet stejnou pozici uchycení, kdežto u druhého způsobu již byla pozice po celou dobu daného měření stejná. Při výměně vzorku byla ovšem poloha změněna. Nebylo technicky možné po celou dobu výzkumu měřit na stejných bodech na PANI vrstvě. Pokud byl vzorek vyjmut a opět vložen, měřicí poloha byla odlišná.

Za nevýhodu lze označit velký tlak, který musí být vyvíjen na tyč, aby jednotlivé měřicí sondy pokryté pryží dosedly na vzorek. V pozdějších fázích měření bylo zjištěno, že za cenu přesných pozic měření tento způsob opotřeboval PANI vrstvu. Na všech fotografiích, kde se objevují PANI vzorky, si lze všimnout šesti vybledlých koleček, což jsou pozůstatky po měření tímto způsobem. Pro chlazení vzorek byl aplikován tento způsob měření, aby bylo možné přesně monitorovat změnu chování PANI vrstvy při snižující se teplotě a v čase.

Pro zahřívání bylo použito měření prvním způsobem. PANI vzorek byl zahříván stolní lampou s výkonnou 100 wattovou žárovkou, poté byl pomocí prvního způsobu změřen odpor.



Obrázek 5.10: Měřicí sonda

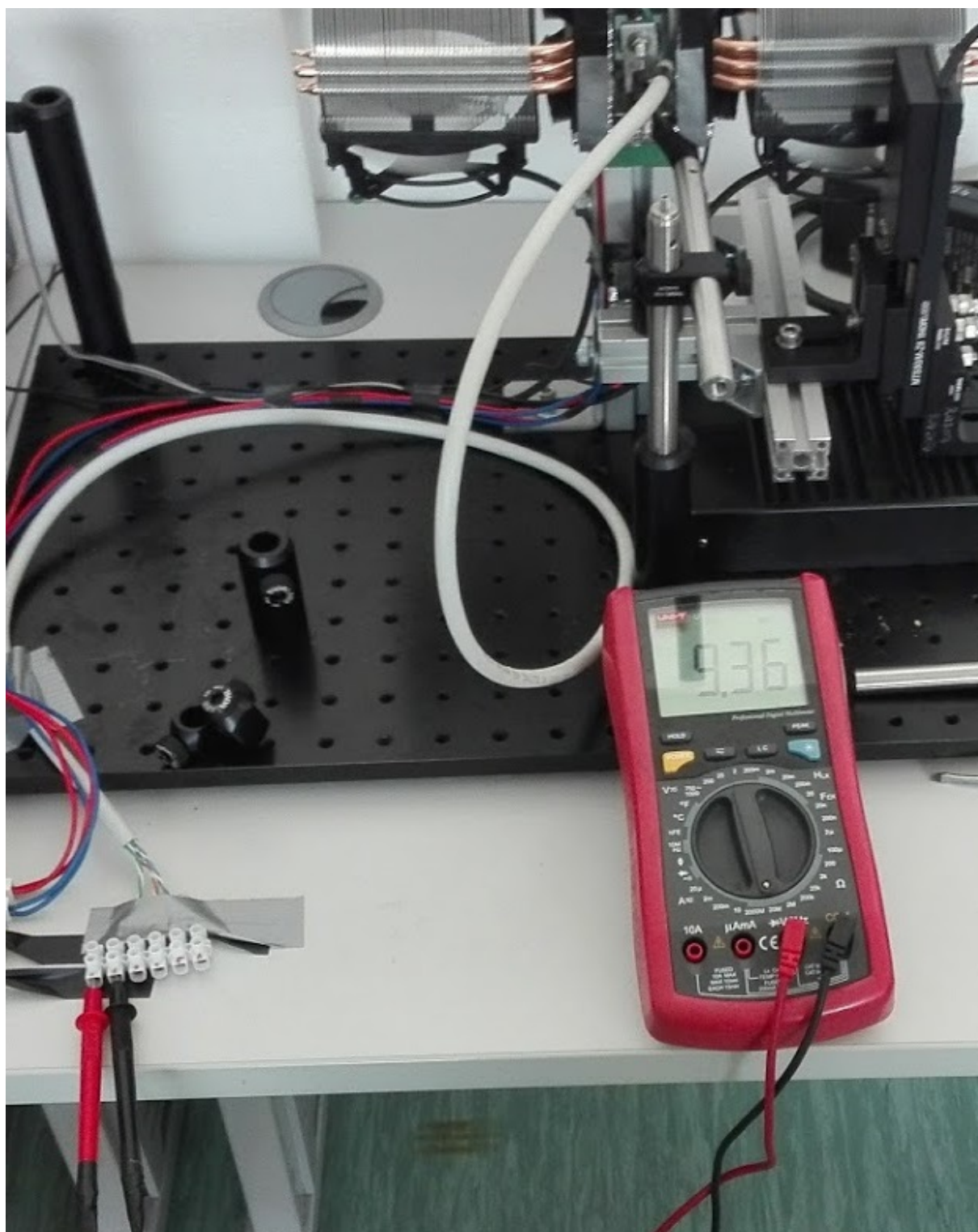
První způsob byl využit při sledování změny vlastností v čase, druhý způsob byl použit, jakmile započalo sledování chování PANI vrstvy při teplotní zátěži.

5.3.1 Měření odporu v čase

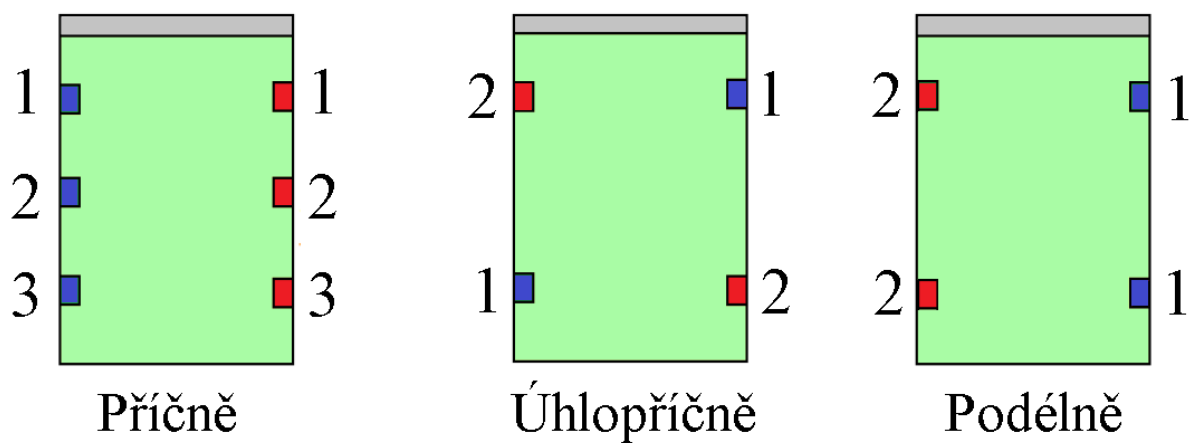
Samotný proces měření probíhal v sedmi různých kombinacích uchycení měřicích sond vedoucích z VA multimetru na PANI vzorek. Jde o uchycení podélné, příčné a úhlopříčné. Tyto kombinace lze vidět na 5.12. Přesně podle těchto kombinací byly kontakty sond pokryté elektrovodivou pryží přiloženy na PANI vrstvu.

Při použití sestaveného zařízení pro reálnou simulaci teplotní zátěže (viz kapitola 5.1 a obrázek 5.3) bylo možné provést při samotném měření odporu mnohem více měřicích kombinací za krátký čas. Podle přiložení měřicích sond vedoucích z VA multimetru do svorkovnice byl volen způsob. Tyto způsoby bylo možné lehce střídát. Kromě klasických způsobů měření (příčné, úhlopříčné, podélné) jich bylo několik přidáno. Jde o měření menších úhlopříček. V datech bylo toto měření označeno jako menší úhlopříčné. Detailně si lze každý způsob měření prohlédnout na nákresu 5.13. Tento způsob byl aplikován vždy, při měření v měřicím zařízení pro reálnou simulaci teploty.

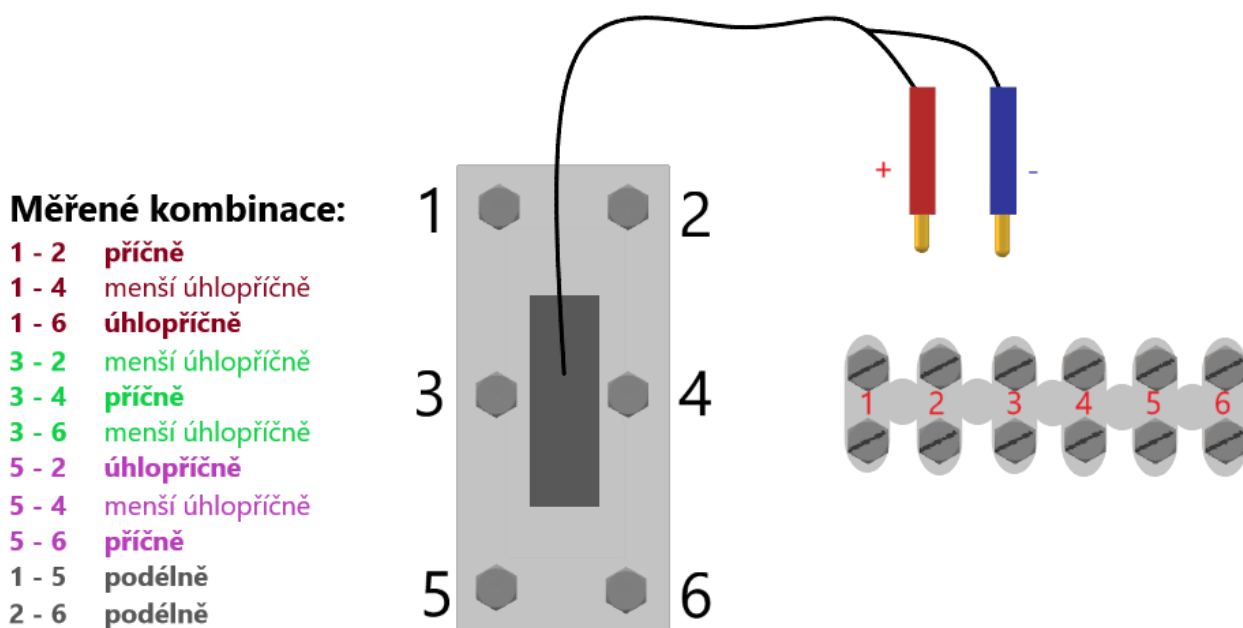
Po analýze dosažených výsledků lze říci, že všechny vzorky mají jednu podobnou vlastnost. Téměř ve všech případech v příčných měřeních byl shledán nejmenší odpor R , v úhlopříčných



Obrázek 5.11: Měřící proces druhého způsobu měření odporu.



Obrázek 5.12: Různé měřicí kombinace pro první způsob měření odporu na PANI vzorku.

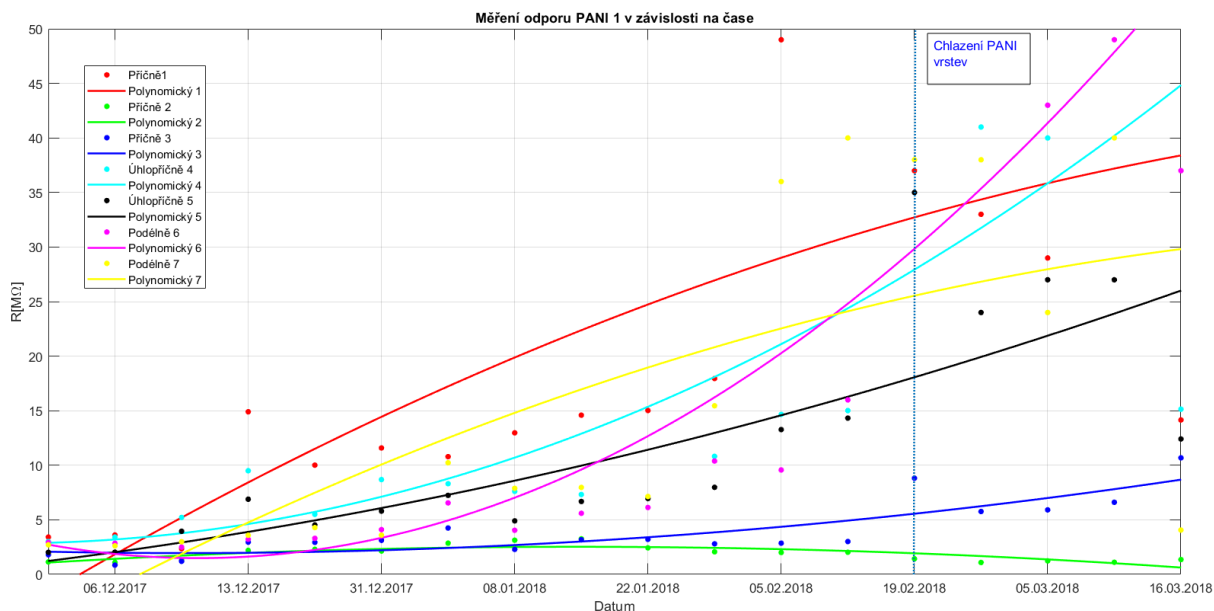


Obrázek 5.13: Různé měřicí kombinace pro druhý způsob měření odporu na PANI vzorku.

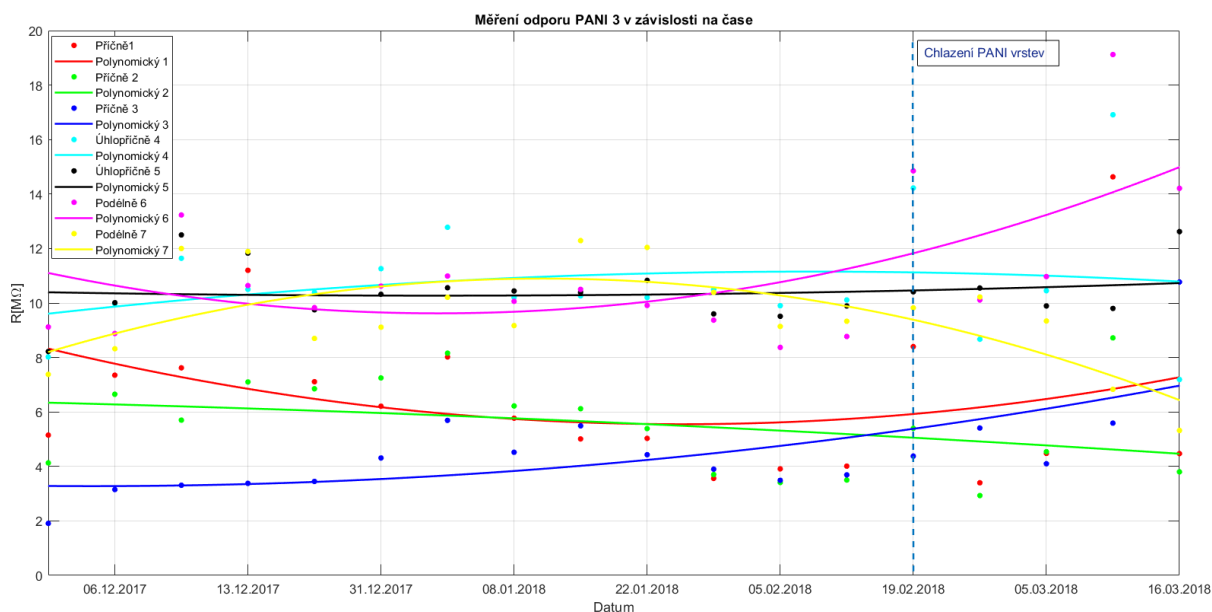
měřeních byl odpor větší a největší hodnoty odporu byla zpravidla naměřena v podélných měřeních. Logicky lze tento důvod vysvětlit velikostí měřené plochy PANI vrstvy mezi dvěma body.

Měřený odpor nebyl stejný na všech PANI vzorcích. Vzorky 1 a 5 měly největší hodnoty odporu. U prvního vzorku to je logické, jelikož byla používána v rámci testování jako první. Vzorky 2, 3 a 4 měly hodnoty odporu menší, PANI vrstva tedy měla dobré předpoklady pro homogenitu.

Samotné výsledky dlouhodobého měření si lze prohlédnout na obrázku 5.14. Z výsledku je jasné, že odpor v čase stoupal, což splnilo předpoklad postupného zvyšování odporu v čase. Tento jev je zapříčiněn jak přirozenou degradací PANI vrstvy, tak mechanickým opotřebením vzorku. K datu 19.2.2018 započalo chlazení PANI vzorků a přešlo se na druhý způsob měření odporu, toto mohlo také ovlivnit samotné výsledky. V grafu 5.14 je počátek chlazení zaznamenan modrou přerušovanou čarou. Pro porovnání byl vybrán vzorek číslo 3, jeho výsledek měření v čase si lze prohlédnout na obrázku 5.15. U třetího vzorku si lze povšimnout stoupající tendence, u prvních dvou příčných měření a také měření podélného. Ostatní hodnoty v čase si střídavě držely podobné hodnoty po celou dobu časové zátěže. U druhého podélného měření byl dokonce zaznamenán pokles odporu především ve fázi, kdy vzorek podstupoval chlazení. Tento jev příkládám nemožnosti měřit hodnoty odporu u PANI vrstvy v čase po celou dobu v jednom bodě.



Obrázek 5.14: Dlouhodobá časová závislost vlivu stárnutí na odpor PANI vrstvy u vzorku č.1 pro všechna měření.



Obrázek 5.15: Dlouhodobá časová závislost vlivu stárnutí na odpor PANI vrstvy u vzorku č.3 pro všechna měření.

Tabulka 5.1: Přehledová tabulka polynomicke regresní rovnice pro graf 5.14.

Druh měření	Funkce polynomicke regresse	Hodnota spolehlivosti R^2
Příčné 1	$y = -0,0722x^2 + 3,7282x - 5,3322$	0,5392
Příčné 2	$y = -0,0231x^2 + 0,4118x - 0,6925$	0,6703
Příčné 3	$y = 0,0302x^2 - 0,1847x - 2,2338$	0,7168
Úhlopříčné 1	$y = 0,1352x^2 - 0,1024x + 2,8626$	0,5479
Úhlopříčné 2	$y = 0,0406x^2 + 0,6858x + 0,5021$	0,6318
Podélně 1	$y = 0,2451x^2 - 1,5918x + 4,075$	0,7488
Podélně 2	$y = -0,0722x^2 + 3,3775x - 7,6011$	0,5089

Tabulka 5.2: Přehledová tabulka polynomicke regresní rovnice pro graf 5.15.

Druh měření	Funkce polynomicke regresse	Hodnota spolehlivosti R^2
Příčné 1	$y = -0,0613x^2 + 0,509x + 6,4457$	0,5533
Příčné 2	$y = -0,092x^2 + 1,0924x + 3,8555$	0,8041
Příčné 3	$y = -0,0561x^2 + 0,9068x + 1,0862$	0,7421
Úhlopříčné 1	$y = -0,0118x^2 + 0,2937x + 9,3254$	0,0457
Úhlopříčné 2	$y = 0,0037x^2 + 0,0499x + 10,44$	0,0172
Podélně 1	$y = 0,0432x^2 - 0,5925x + 11,652$	0,3618
Podélně 2	$y = -0,0488x^2 + 0,8227x + 7,4259$	0,4995

Tabulka 5.3: Přehledová tabulka polynomicke regrese pro graf 5.17.

Druh měření	Funkce polynomicke regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
PANI 1	$y = -0,0447x^2 + 0,7214x + 0,3263$	0,563
PANI 2	$y = 0,0132x^2 - 0,0247x + 4,6973$	0,1055
PANI 3	$y = -0,057x^2 + 0,9219x + 1,0502$	0,7579
PANI 4	$y = 0,0789x^2 + 0,1732x + 1,677$	0,8317
PANI 5	$y = -0,0161x^2 + 0,6234x + 0,8505$	0,5748

Tabulka 5.4: Explorační analýza hodnot odporu pro měření v čase. PANI vzorek č.3.

Druh měření	Průměr	Rozptyl	Směr. odchylka	Medián	Minimum	Maximum
Příčně 1	6.40	8.38	2.90	5.46	3.40	14.63
Příčně 2	5.53	3.00	1.73	5.55	2.93	8.72
Příčně 3	4.50	3.43	1.85	4.21	1.91	10.77
Úhlopříčně 1	10.73	4.85	2.20	10.33	7.19	16.91
Úhlopříčně 2	10.40	1.13	1.06	10.36	8.22	12.62
Podélně 1	11.07	7.25	2.69	10.31	8.37	19.12
Podélně 2	9.53	3.51	1.87	9.34	5.32	12.29

Pro ucházející výsledky odporu u PANI 3, které nebyly nijak extrémně vysoké, byla vypracována podrobná statistika pro více-výběrový test. Cílem statistického zpracování je pochopit, zda-li jednotlivé způsoby uchycení, při měření odporu na PANI vzorce, mají mezi sebou statisticky významný rozdíl. Na box-plot grafu viz 5.16 lze pozorovat jednotlivé způsoby měření. Z grafu lze vidět, že v datech nebyl výskyt téměř žádných odlehlých pozorování. U této PANI vrstvy jsou všechny naměřené hodnoty v podobném pásmu, na rozdíl například od PANI vzorku č.1, kde byly hodnoty odporu větší.

Explorační analýzu lze zhlédnout v tabulce 5.4.

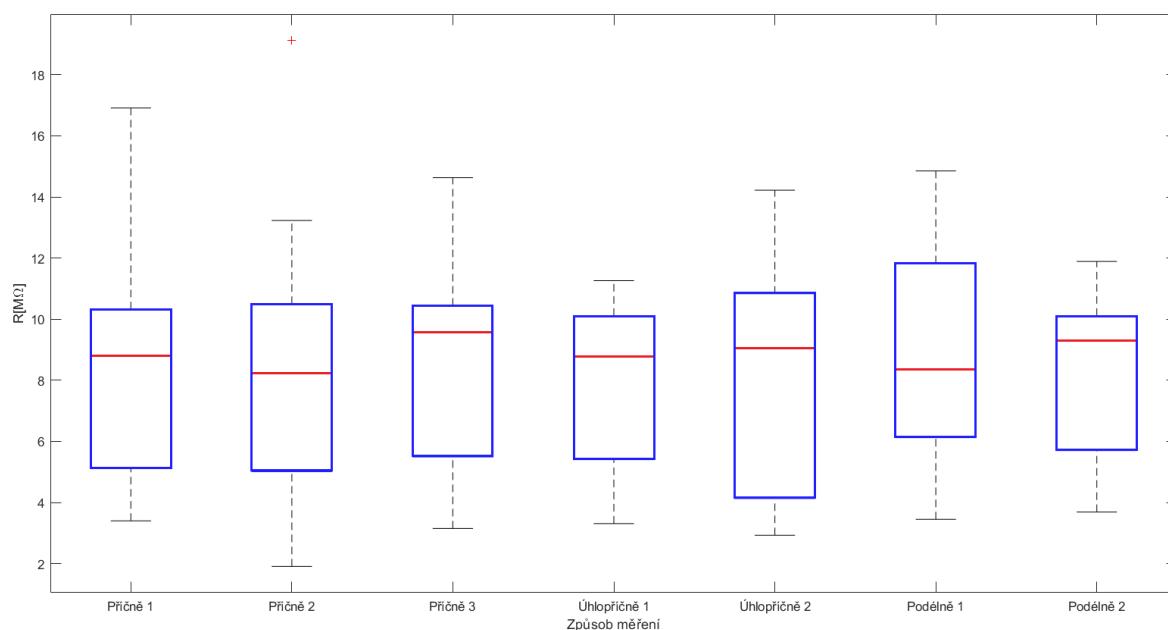
Pro ověření normality byl proveden Shapiro-Wilkův test normality. Výsledky lze vidět v tabulce 5.5. Aby byla splněna normalita dat, musí být p-hodnota větší než 5%, tedy větší než hodnota 0,05. Jelikož u většiny datových výběrů pro způsoby měření nebyla splněna normalita, bude na vyhodnocení více-výběrového testu použit Kruskal-Wallisův test.

- Ověření normality - Na hladině významnosti 5% zamítám předpoklad normality. P-hodnota < 0.001 ,
- Kruskal-Wallisův test,
- Nulová hypotéza $H_0 : x_{0,5}; a = x_{0,5}; b = x_{0,5}; n = x_{0,5}$,
- Alternativní hypotéza $H_a = \neg H_0$,
- Výsledná P-hodnota < 0.001 ,

Tabulka 5.5: Shapiro-Wilkův test normality pro hodnoty odporu PANI 3, při stárnutí v čase.

Druh měření	P-hodnota
Příčně 1	0.009
Příčně 2	0.536
Příčně 3	menší než 0.001
Úhlopříčně 1	0.016
Úhlopříčně 2	0.072
Podélně 1	0.001
Podélně 2	0.409

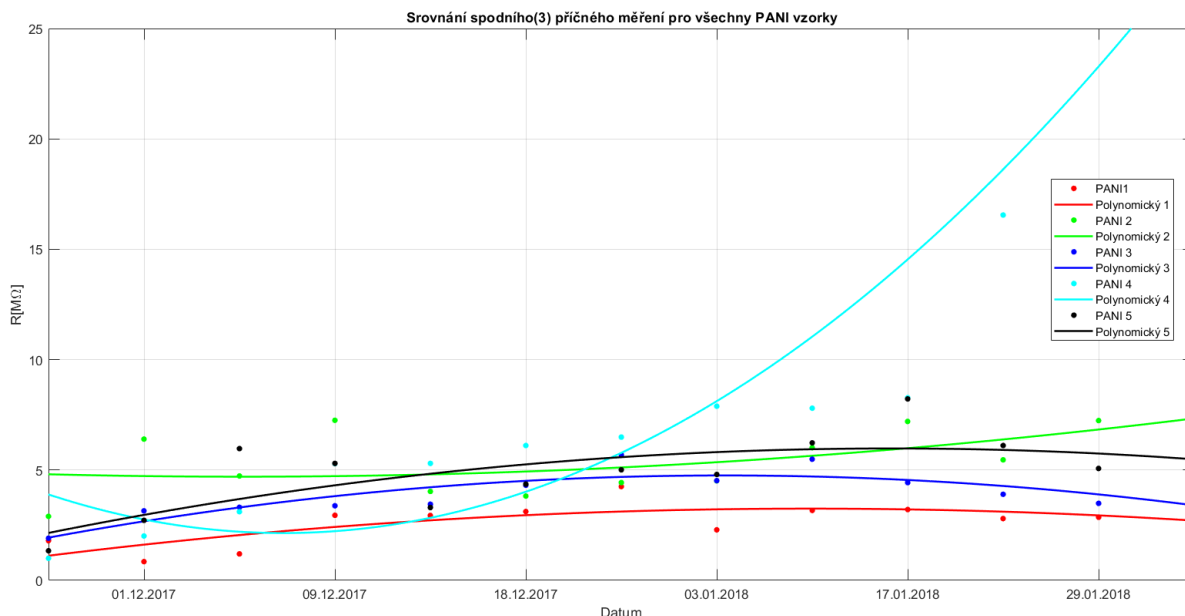
- **rozhodnutí:** Na hladině významnosti 5% zamítám nulovou hypotézu. Pozorovaný rozdíl mezi jednotlivými způsoby měření je statisticky významný.
- Na základě provedené POST-HOC analýzy bylo zjištěno, že největší rozdíl byl shledán mezi měřením třetím příčným (spodní část) a prvním úhlopříčným. Nejmenší rozdíly měla mezi sebou jednotlivá příčná měření.



Obrázek 5.16: Graf box plot, pro všechny způsoby měření u PANI vzorku číslo 3.

Srovnání všech PANI vzorků lze vidět na obrázku 5.17. Srovnání bylo provedeno pro třetí příčné měření. Také zde si lze povšimnout tendence postupného růstu odporu v čase, pro všechny

PANI vzorky. Z grafu 5.17 bylo odfiltrováno měření pod vlivem chlazení v závislosti na zpřesnění výsledku pouze pro stárnutí v čase, bez vlivu změny teploty.



Obrázek 5.17: Srovnání příčného měření na spodní části PANI vrstvy pro všechny vzorky.

Závěrem lze říci, že toto měření splnilo základní předpoklady a to takové, že postupem času PANI vrstva degraduje a proto se hodnoty odporu zvyšují. Toto tvrzení lze potvrdit, pokud srovnáme spodní příčné měření (viz obrázek 5.17 kde je tloušťka PANI vrstvy díky výrobnímu procesu největší). Výsledky statistiky rovněž potvrdily, že existují statisticky významné rozdíly, mezi jednotlivými způsoby měření na PANI vrstvě.

5.3.2 Měření odporu při zatížení chladem

Díky sestrojenému zařízení pro reálnou simulaci teplotní zátěže, (viz kapitola 5.1 a obrázek 5.3), lze zchladit PANI vzorek až na teplotu -10°C . Vše se odvíjí od atmosférických podmínek v laboratoři. Pokud byla snižovaná teplota v laboratoři, například na 19°C , bylo možné dosáhnout v zařízení teploty až -15°C .

Měření odporu při zatížení chladem bylo prováděno rovnou dvěma způsoby.

První způsob spočíval v monitorování vlivu postupného snižování teploty. Příslušné PANI vzorky byly vloženy do zařízení a následně ihned započalo měření při pokojové teplotě. Postupně byla teplota snižována a to na 10°C , 5°C , 0°C , $-2,5^{\circ}\text{C}$, -5°C , $-7,5^{\circ}\text{C}$ a nakonec -10°C . Přičemž při dosažení každé této teploty byla teplota ustálena a bylo provedeno odečtení hodnot odporu z VA multimetru. Toto měření bylo vykonáno pětkrát pro každý PANI vzorek, bylo tedy

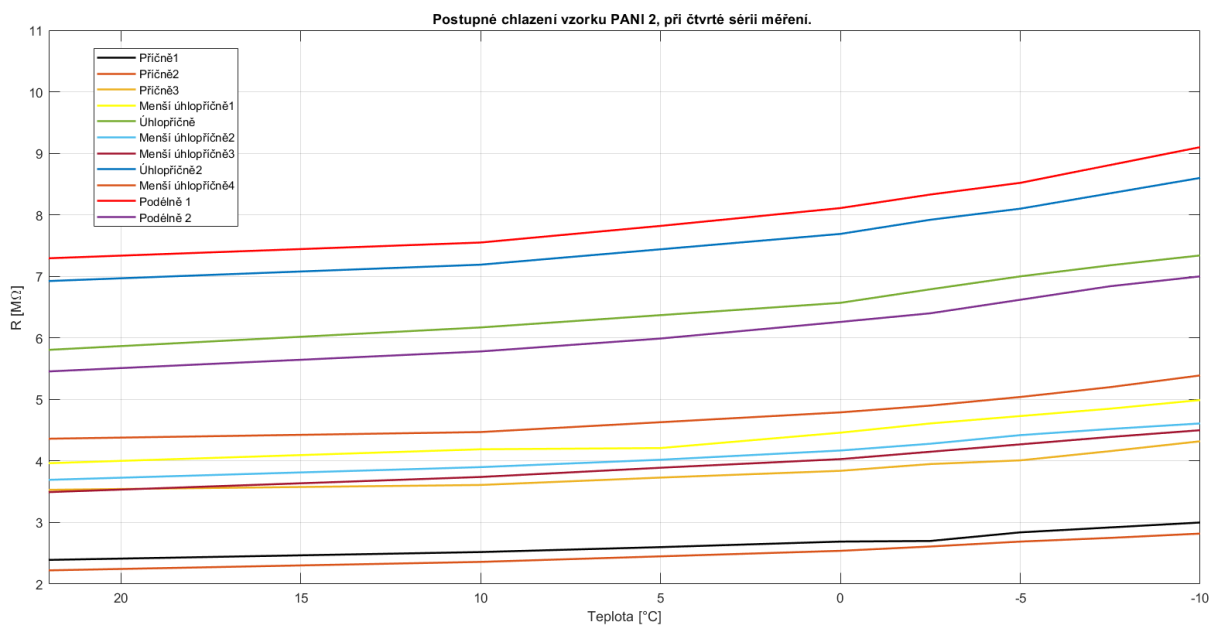
dosaženo pěti sérií měření. Při aplikaci tohoto postupu je časová náročnost na odměření jednoho PANI vzorku 40 minut.

Druhý způsob znamenal vystavení PANI vzorku tří hodinové teplotní zátěži při aktivním chlazení. Bylo upraveno klima v laboratoři a nastavena teplota -13°C nebo -14°C . Měření při této teplotě probíhalo tři hodiny. V intervalu třiceti minut byly hodnoty odporu odečítány z VA multimetru a zaznamenány. Vzhledem k časové náročnosti bylo toto měření vykonáno pro každý vzorek jednou.

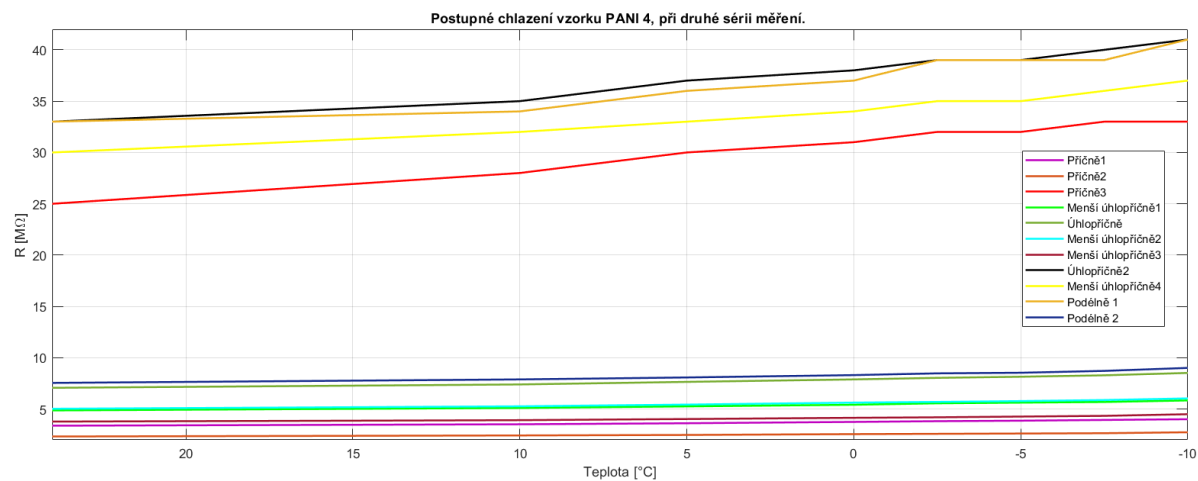
Príslušné výsledky lze pozorovat na obrázku 5.18. Na grafech je znázorněno, jak s postupně se snižující teplotou jemně vzrůstá odpor.

K dalšímu porovnání bylo vybráno podobné měření, ovšem jiný vzorek a jiná měřicí série. Po zhlédnutí obrázku 5.19 lze vidět, že opět mají všechny křivky vzrůstající tendenci. Některé měřicí polohy se ovšem objevily s výrazně větším odporem, než jiné. Zachování jemného vzrůstu odporu ovšem zůstalo. Lze pozorovat, že tam, kde se odpory pohybují ve větších hodnotách, je vzrůst lépe pozorovatelný. Tento předpoklad platí obecně pro všechna měření odporů. S většími hodnotami odporu na začátku měření vzrůstá odpor pro danou měřicí polohu, při různých, ať už časových, nebo teplotních zátěžích odpor rychleji.

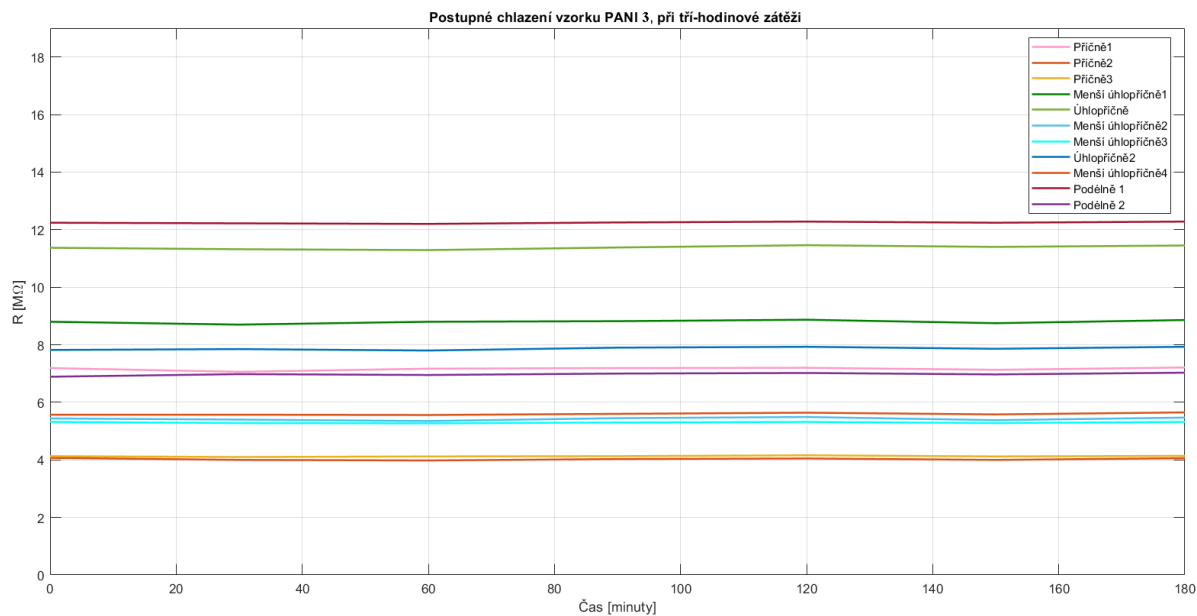
Jako poslední krok bylo vystavení PANI vzorků chladicímu procesu, po dobu tří hodin. Z grafů 5.20 lze vyčíst, že po celou dobu chladicího procesu měla časová doba minimální, téměř nulový, vliv na samotné změny odporu.



Obrázek 5.18: Graf postupného chlazení PANI vzorku č. 2 při čtvrté sérii měření. Datum měření 14.03.2018.



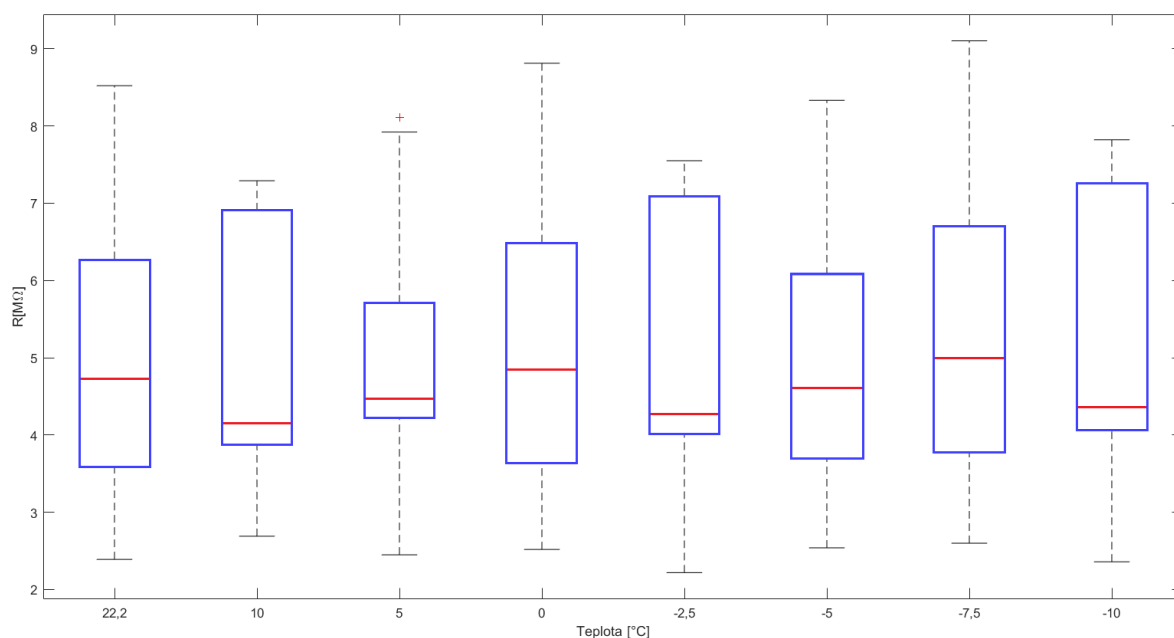
Obrázek 5.19: Graf postupného chlazení PANI vzorek č. 4, při druhé sérii měření. Datum měření 14.03.2018.



Obrázek 5.20: Graf postupného chlazení PANI vzorek č. 3 při tří hodinové časové zátěži. Datum měření 22.03.2018.

Aby bylo zjištěno, zda-li existují statistické významné rozdíly mezi jednotlivými teplotními rozdíly při postupném chlazení, byla pro tento způsob měření vypracovaná statistická analýza. Pro zpracování byly použity všechny hodnoty odporů, ze všech dostupných naměřených způsobů, u PANI vzorku č.2 (viz graf 5.18). Explorační analýzu lze vidět v tabulce 5.6. Graf box-plot (viz 5.21) znázorňuje, že v datech se nenacházejí téměř žádná odlehlá pozorování. Všechny teploty se nacházejí přibližně ve stejných pásmech hodnot. Nelze tedy zjistit více informací o tom, zda li existují významné rozdíly mezi jednotlivými teplotami.

Proto byl proveden Shapirův-Wilkův test normality, který lze vidět v tabulce 5.7. Jelikož normalita byla u všech teplotních výběrů splněna, bude nutné použít test o shodě rozptylů. Jelikož nebyla zamítnuta shoda rozptylů, bude použito testování ANOVA. Samotný výsledek lze zhlédnout níže:



Obrázek 5.21: Graf box plot, pro postupně se snižující teploty při chlazení PANI č.2. Čtvrtá série měření.

- Ověření normality - Na hladině významnosti 5% nezamítám předpoklad normality,
- test o shodě rozptylů,
- Nulová hypotéza $H_0 : \sigma_a^2 = \sigma_b^2 = \sigma_n^2$,
- Alternativní hypotéza $H_a = \neg H_0$,
- p-hodnota = 0.997,

Tabulka 5.6: Explorační analýza pro postupné chlazení pro PANI vzorek č.2 při čtvrté sérii měření.

Teplota [°C]	Průměr	Rozptyl	Směr. odchylka	Medián	Minimum	Maximum
22.2	4.46	2.88	1.70	3.96	2.22	7.29
10	4.68	3.09	1.76	4.19	2.36	7.55
5	4.83	3.33	1.82	4.21	2.45	7.82
0	5.01	3.57	1.88	4.46	2.54	8.11
-2.5	5.14	3.80	1.95	4.61	2.61	8.33
-5	5.29	3.96	2.00	4.73	2.69	8.52
-7.5	5.45	4.24	2.06	4.85	2.75	8.81
-10	5.61	4.50	2.12	4.99	2.82	9.10

Tabulka 5.7: Shapiro-Wilkův test normality pro hodnoty odporu PANI 2 při postupném chlazení a čtvrté sérii měření.

Teplota [°C]	P-hodnota
22.5	0.45
10	0.41
5	0.37
0	0.40
-2.5	0.39
-5	0.40
-7.5	0.40
-10	0.42

- **rozhodnutí:** Na hladině významnosti 5% nezamítám předpoklad o shodě rozptylů. Použit byl Bartlettův test.
- ANOVA testování,
- nulová hypotéza $H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_n$,
- alternativní hypotéza $H_a = \neg H_0$,
- p-hodnota = 0.862,
- **rozhodnutí:** Na hladině významnosti 5% nezamítám nulovou hypotézu H_0 . Po provedeném ANOVA testu, lze konstatovat, že rozdíly mezi jednotlivými teplotami při postupném chlazení nelze z hlediska statistiky považovat za významné.

Závěrem pro toto měření lze říci, že s postupným snižováním teploty hodnoty odporu lehce vzrůstají, avšak po statistickém zpracování bylo zjištěno, že rozdíly mezi jednotlivými teplotami nejsou statisticky významné. Při vystavení PANI vrstvy tří hodinové chladicí zátěži, bylo již při vizuálním shlédnutí výsledku (viz 5.20) zjevné, že vliv je prakticky nulový. Jelikož už při postupném snižování teploty nebyl shledán statisticky významný rozdíl, nebylo nutné vypracovávat statistiky pro tří-hodinovou chladicí zátěž. Chlazení má tedy na elektrický odpor polyanilinu malý, nicméně pozorovatelný vliv.

5.3.3 Měření odporu při zatížení teplem

Samotné měření odporu při zatížení teplem bylo prováděno až v samotném závěru, jelikož se předpokládá, že zvýšená teplota nenávratně poškodí PANI vrstvu.

Při měření propustnosti při zatížení teplem v reálném zařízení pro reálnou simulaci teplot bylo zjištěno, že samotná PANI vrstva začala na vzorku degradovat po okrajích, a to při teplotě vyšší než je 100°C. Lze tedy předpokládat, že Peltierovy články sice vyvinuly požadovanou teplotu s velmi vysokou přesností, ovšem teplota vzorku na okrajích mohla být vyšší. Proto bylo pro toto měření využito stolní lampy s výkonnou žárovkou. Jde o žárovku TES - LAMPS, 240 V, 1360 lm/100h, výkon 100 W. PANI vzorek byl upevněn do držáku a lampa jej rovnoměrně po celé ploše zahřívala. Prohlédnout si toto měření lze na obrázku 5.22. Jediný rozdíl oproti obrázku je, že lampa byla nakloněna v požadovaném směru, aby vzorek rovnoměrně zahřívala po celé ploše. Teplota byla zvolena 55°C. V tomto středu byla teplota zvolena záměrně, jelikož vyšší teplota by mohla vzorek nenávratně poškodit a u nižší by nemusely vzniknout optimální výsledky.

Pro pozorování byly zvoleny vzorky č. 3 a 4 pro jejich zachovalost a nízké hodnoty odporu.

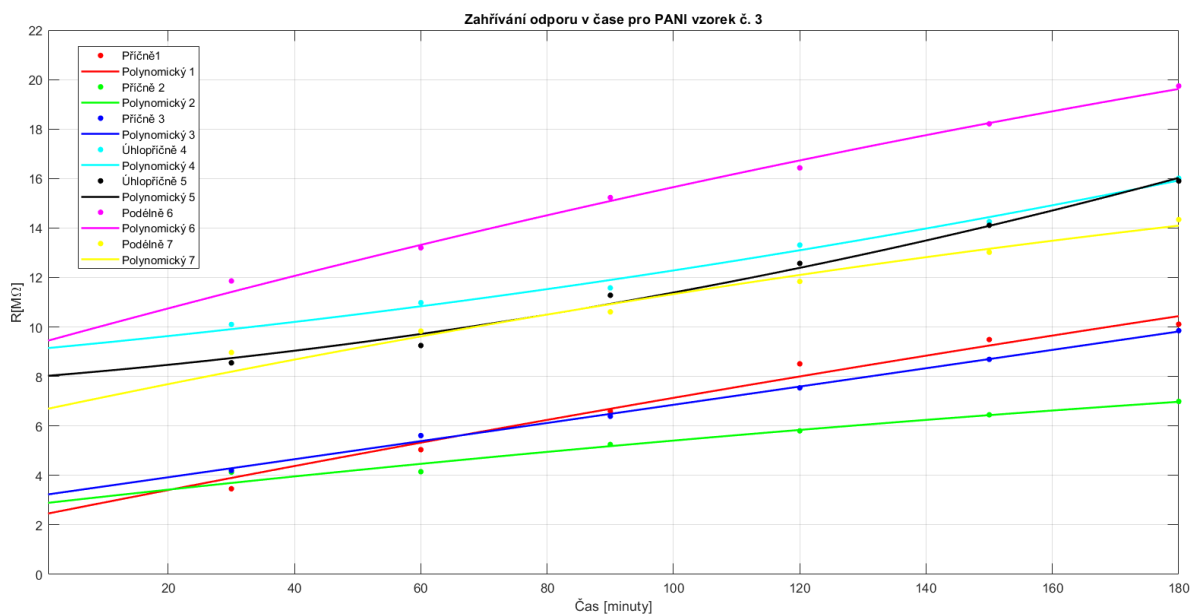


Obrázek 5.22: Měřicí pracoviště pro měření odporu při zahřívání PANI vzorků.

Po nahřátí vzorku stolní lampou byl prvním způsobem změřen odpor v příčné, úhlopříčné a podélné rovině. Vzorek byl vždy po třiceti minutách vytažen z žáru lampy a bylo provedeno měření. Poté byl vzorek opět na dalších třicet minut umístěn pod lampu.

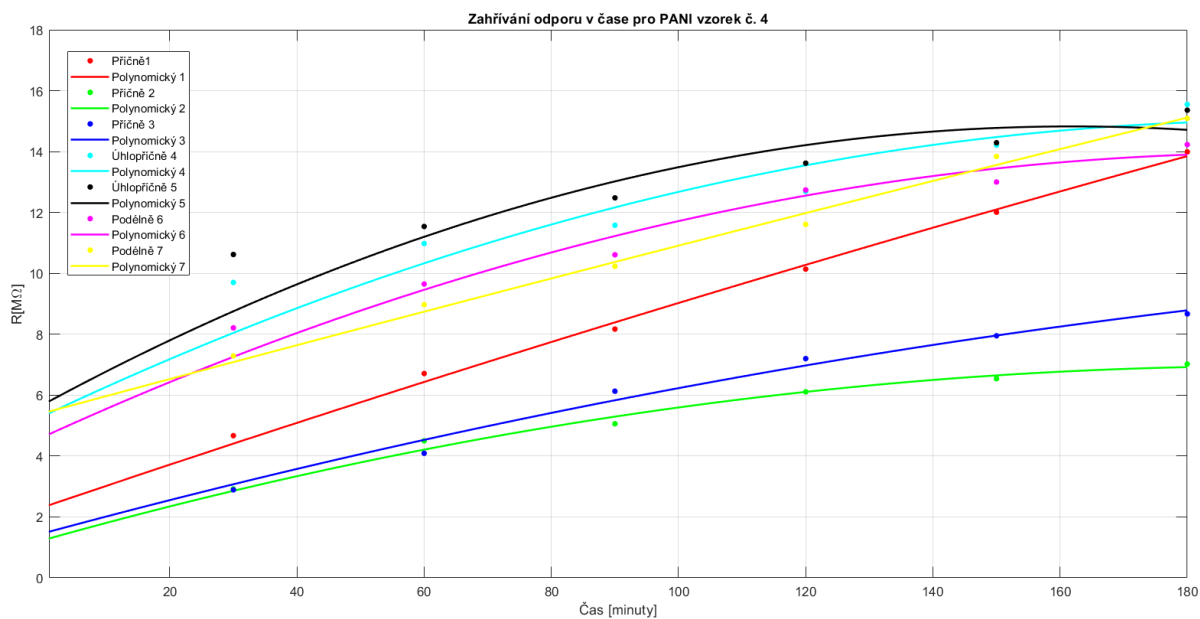
Po zhlédnutí výsledků na obrázku 5.23 a 5.24 lze ihned na první pohled říci, že výsledky splnily naše předpoklady a to takové, že s postupným zahříváním v čase bude stoupat odpor. Oba vzorky mají podobné grafické průběhy. U vzorku č. 3 byl průběh zahřívání téměř lineární. U vzorku č. 4 byly lineární jen některé křivky. Tvar křivky ovlivnily převážně vyšší hodnoty odporu ihned po ohřevu.

Zajímavá je ukázka na obrázku 5.25, která demonstruje rozdíl mezi samotným procesem zahřívání a chlazení. Hodnoty pochází ze vzorku č. 4. Na ukázkou bylo vybráno příčné měření 2 (středová část). Již na první pohled je patrné, že zahřívání má na PANI vrstvu mnohonásobně větší vliv, než chlazení. Vyšší hodnoty odporu při chlazení se začátku objevily, protože bylo měřeno v měřicím zařízení pro reálnou simulaci teplot, kdežto při zahřívání bylo měřeno přímým kontaktem měřicích sond vedoucích z VA multimetru, přímo na PANI vrstvu. Proto jsou počáteční hodnoty jiné, ovšem samotný vliv lze rozeznat přesvědčivě.

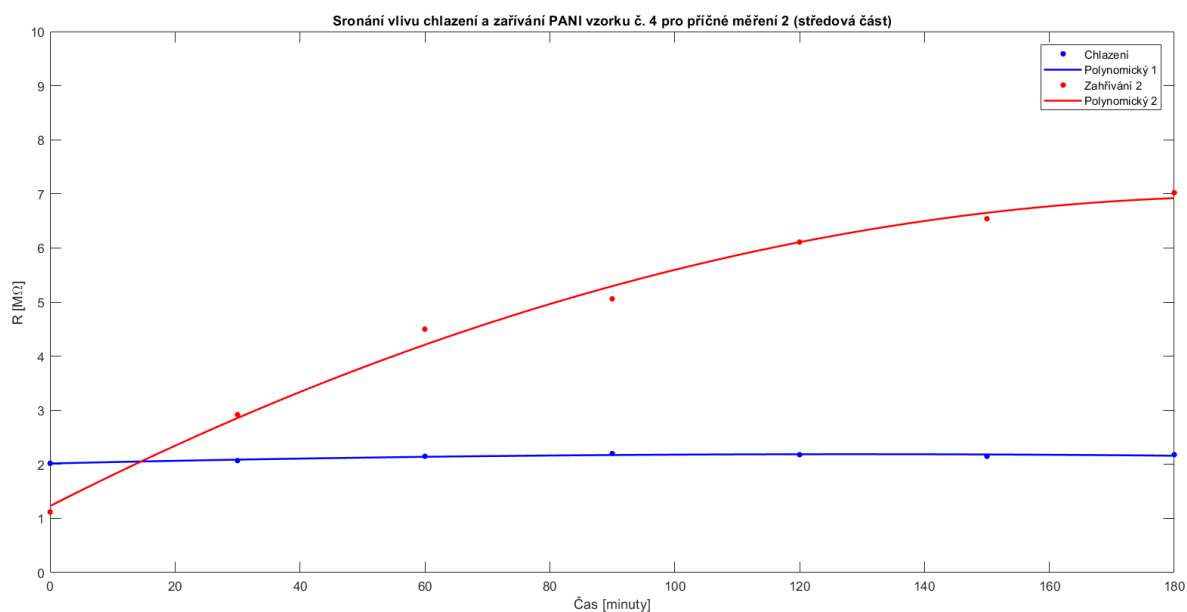


Obrázek 5.23: Graf postupného vystavení PANI vzorku č. 3 při zatížení teplem po dobu tří hodin. Datum měření 9.4.2018.

Pro toto měření byla rovněž vypracovaná statistická analýza. Cílem tohoto statistického zpracování je ověřit, zda existuje statistický významný rozdíl, mezi každou měřenou půlhodinou, kdy byl vzorek zahříván. Statistické zpracování bylo provedeno na vzorku č. 3 jelikož na něj mělo



Obrázek 5.24: Graf postupného vystavení PANI vzorku č. 4 při zatížení teplem po dobu tří hodin. Datum měření 9.4.2018.



Obrázek 5.25: Graf porovnání vlivu zahřívání a chlazení na PANI vzorek č.4, v příčném měření středové části.

Tabulka 5.8: Přehledová tabulka polynomicke regrese pro graf 5.23.

Druh měření	Funkce polynomicke regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
Příčně 1	$y = -0,0298x^2 + 1,576x + 0,8643$	0,9832
Příčně 2	$y = -0,0292x^2 + 0,9187x + 1,9743$	0,9759
Příčně 3	$y = 0,0023x^2 + 1,0851x + 2,11$	0,9979
Úhlopříčně 1	$y = 0,0692x^2 + 0,5792x + 8,4757$	0,9929
Úhlopříčně 2	$y = 0,1205x^2 + 0,3726x + 7,5143$	0,9908
Podélně 1	$y = -0,0656x^2 + 2,2315x + 7,2129$	0,9951
Podélně 2	$y = -0,0613x^2 + 1,7323x + 4,9729$	0,9738

Tabulka 5.9: Přehledová tabulka polynomicke regrese pro graf 5.24.

Druh měření	Funkce polynomicke regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
Příčně 1	$y = -0,0343x^2 + 2,1971x + 0,15$	0,9972
Příčně 2	$y = -0,1354x^2 + 2,0311x - 0,6643$	0,9934
Příčně 3	$y = -0,079x^2 + 1,8538x - 0,6643$	0,9899
Úhlopříčně 1	$y = -0,2261x^2 + 3,4166x + 2,116+$	0,9266
Úhlopříčně 2	$y = -0,3137x^2 + 4,0149x + 1,98$	0,918
Podélně 1	$y = -0,2186x^2 + 3,295x + 1,5429$	0,9723
Podélně 2	$y = -0,0126x^2 + 1,7195x + 3,6971$	0,9951

Tabulka 5.10: Přehledová tabulka polynomicke regrese pro graf 5.25.

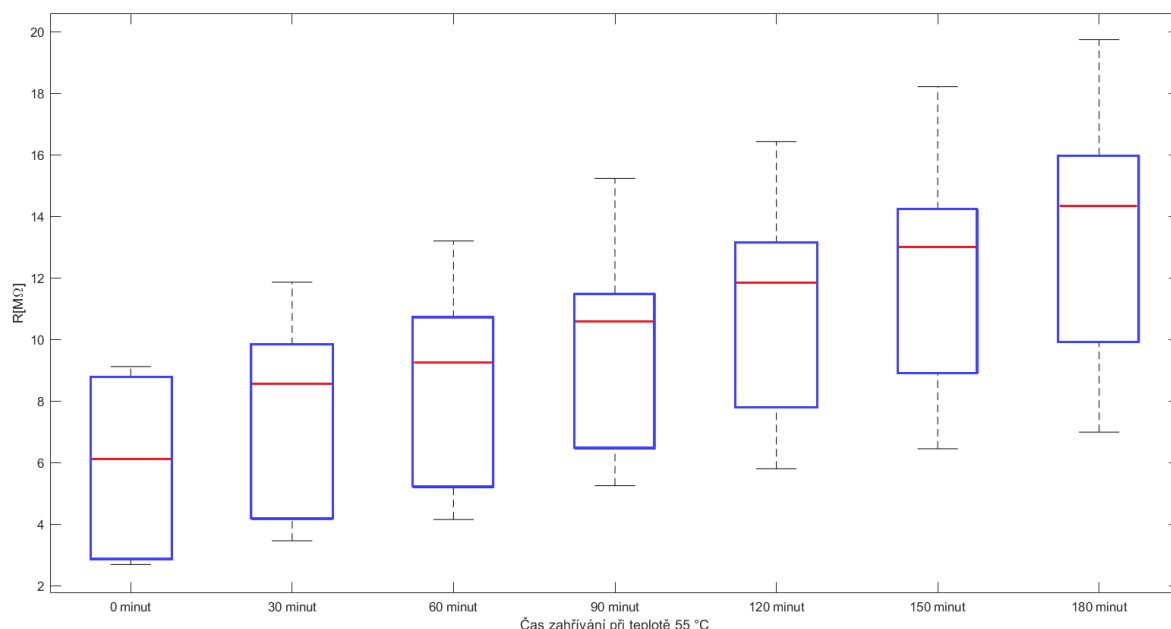
Druh měření	Funkce polynomicke regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
Chlazení	$y = -0,0094x^2 + 0,0992x + 1,9271$	0,8965
Zahřívání	$y = -0,1354x^2 + 2,0311x - 0,6643$	0,9934

Tabulka 5.11: Explorační analýza pro postupné zahřívání PANI vzorku č.3.

Čas [minuty]	Průměr	Rozptyl	Směr. odchylka	Medián	Minimum	Maximum
0	5.88	8.78	2.96	6.12	2.69	9.12
30	7.32	11.23	3.35	8.55	3.46	11.86
60	8.29	11.59	3.40	9.25	4.15	13.20
90	9.56	12.95	3.60	10.61	5.25	15.23
120	10.86	13.84	3.72	11.84	5.80	16.43
150	12.03	16.20	4.03	13.02	6.45	18.21
180	13.28	19.76	4.45	14.34	6.99	19.74

zahřívání díky stabilnější homogenitě vrstvy patrně menší vliv. Pro zpracování byly použity hodnoty odporu pro všechny měřené způsoby.

Samotné statistice předchází explorační analýza, kterou lze vidět v tabulce 5.11. Grafy box-plot (viz obrázek 5.26) demonstrují jasně a zřetelně postupné zvyšování odporu při zahřívání v čase. Po ověření normality dat bylo zjištěno, že všechny hodnoty v čase splňují předpoklad normality a to p-hodnotu nad 5%. Normalita tedy nebyla zamítnuta. Byl tedy použit test o shodě rozptylů, který shodu rozptylů nezamítl. Následovalo testování ANOVA, které potvrdilo statisticky významné rozdíly mezi jednotlivými zahřívacími intervaly.



Obrázek 5.26: Graf box plot, zahřívání v čase u PANI vzorku č.3.

- Ověření normality - Na hladině významnosti 5% nezamítám předpoklad normality,

Tabulka 5.12: Shapiro-Wilkův test normality pro hodnoty odporu při zahřívání PANI 3 v čase.

Čas [minuty]	P-hodnota
0	0.072
30	0.242
60	0.539
90	0.466
120	0.847
150	0.831
180	0.756

- test o shodě rozptylů,
- Nulová hypotéza $H_0 : \sigma_a^2 = \sigma_b^2 = \sigma_n^2$,
- alternativní hypotéza $H_a = \neg H_0$,
- p-hodnota = 0.978,
- **rozhodnutí:** Na hladině významnosti 5% nezamítám předpoklad o shodě rozptylů. Použit byl Bartlettův test,
- ANOVA testování,
- nulová hypotéza $H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_n$,
- alternativní hypotéza $H_a = \neg H_0$,
- p-hodnota = 0.006,
- **rozhodnutí:** Na hladině významnosti 5% zamítám nulovou hypotézu H_0 . Po provedeném ANOVA testu, lze říci, že rozdíly mezi jednotlivými teplotami při zahřívání v čase lze z hlediska statistiky považovat za významné. Zahřívání má tedy statisticky významný vliv.

Závěrem lze říci, že zvýšená teplota má velký vliv na samotnou PANI vrstvu. Toto rovněž potvrdilo statistické zpracování, díky kterému bylo zjištěno, že mezi jednotlivými třicetiminutovými časovými intervaly kdy bylo po zahřívání provedeno měření, existují statisticky významné rozdíly.

5.4 Měření propustnosti PANI

Při měření propustnosti bylo cílem prozkoumat homogenitu PANI vrstvy. Jelikož vrstva polyanilinu je průhledná, lze změřit procentuální část světla, které projde přes vzorek. Při výrobě

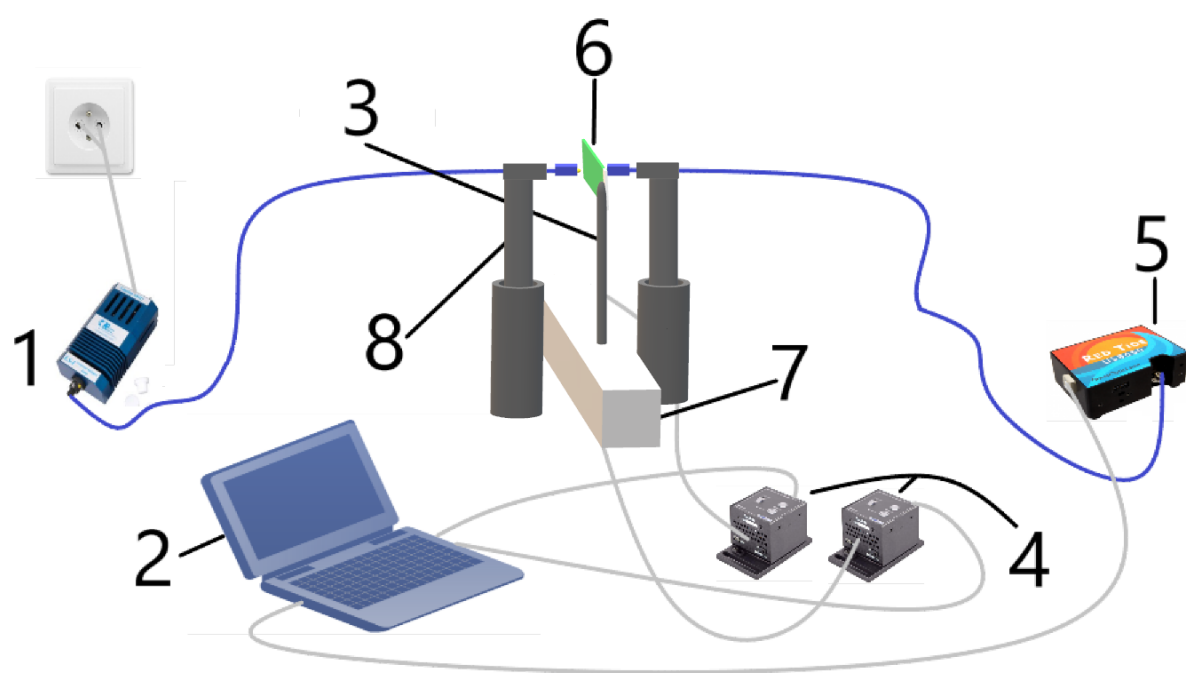
PANI nelze dosáhnout optimálního, rovnoměrného nanesení PANI vrstvy na laboratorní sklíčko. Homogenita je důležitým kritériem pro další výzkum tohoto polymeru. Cílem měření je určit procentuální hodnotu propustnosti v různých polohových bodech na měřeném vzorku. Teoretický podklad nalezneme v kapitole 4.2.

Pro potřeby měření stárnutí PANI vrstvy v čase bylo využito velmi podobného postupu jako v [3]. Bylo tedy připraveno měřící stanoviště s komponenty od Thorlabs a software naprogramovaný v LabVIEW.

Pro pozorování změn vlastností PANI vrstvy při stárnutí v čase bylo sestrojeno měřící pracoviště pomocí nástrojů od firmy Thorlabs. Jeho automatizace proběhla pomocí softwaru LabVIEW. Pro měření teplotní zátěže bylo využito zkonstruované měřící zařízení (viz 5.3). Rovněž bylo upraveno uspořádání pracoviště a modifikován program v LabVIEW pro naše potřeby. Lze tedy říci, že bylo opět měřeno dvěma různými způsoby. První byl použit ze začátku, při monitorování změn vlastností PANI v čase a druhý při monitorování vlivu při reálné teplotní zátěži. Podrobnější postup přípravy pracoviště je popsán níže.

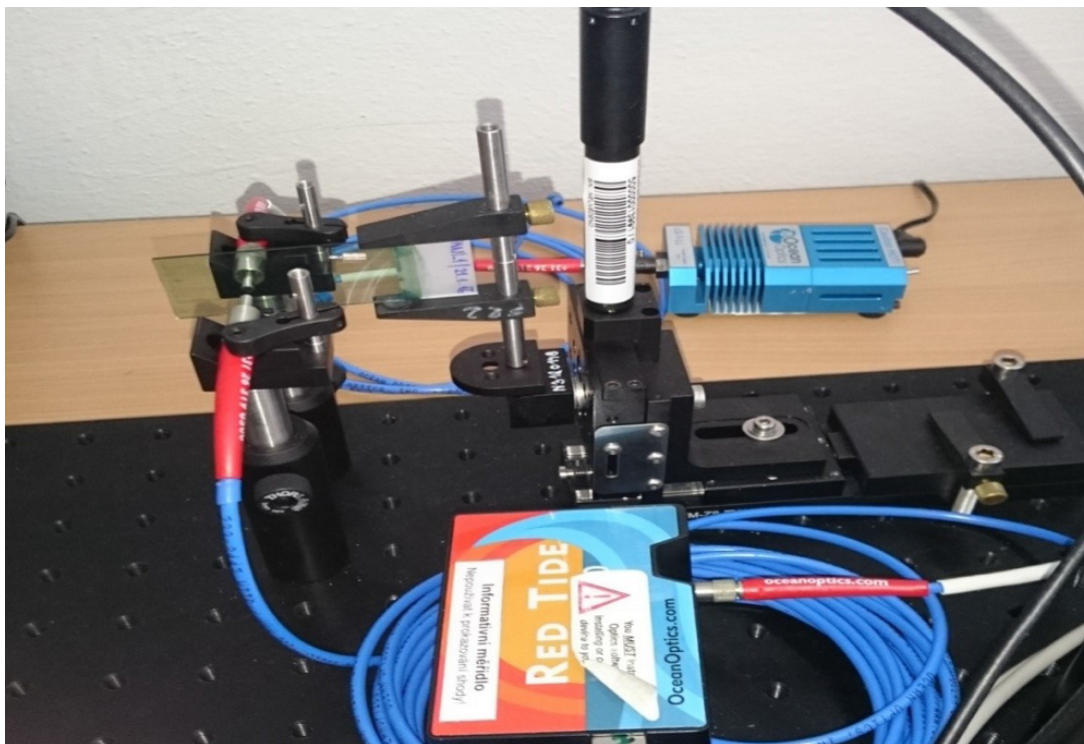
Seznam komponentů potřebných pro měření propustnosti:

- dvě optické vlákna typu P200-2-VIS/NIR,
- spektrometr RedTide USB-650,
- halogenový zdroj LS-1-LL (360–2500nm),
- lineární posuv MTS50/M-Z8,
- motorizovaný pohon Z812,
- lineární posuvy NRT150/M,
- ovladače krokových motorů TDC001,
- napájecí zdroj pro ovladače krokových motorů,
- komponenty pro uchycení vzorky,
- pracovní notebook,
- software SafibraDas 2.0, LabVIEW a APT Config či Kinesis,
- PANI vzorek,
- Měřící zařízení pro monitorování teplotní zátěže.



- | | |
|---|---------------------------------|
| 1 - Halogenový zdroj | 5 - Spektrometr RedTide USB-650 |
| 2 - Notebook | 6 - PANI vzorka |
| 3 - Motorizovaný pohon Z812 + držák na vzorku | 7 - Lineární posuv MTS50/M-Z8 |
| 4 - Ovladače krokových motorů TDC001 | 8 - Držák na uchycení vláken |

Obrázek 5.27: Schéma pracoviště pro měření propustnosti v čase.



Obrázek 5.28: Reálné foto pracoviště pro měření propustnosti v čase.

Postavení měřicího pracoviště pro sledování změny propustnosti v čase bylo zkonstruováno dle schématu na obrázku 5.27 a 5.28.

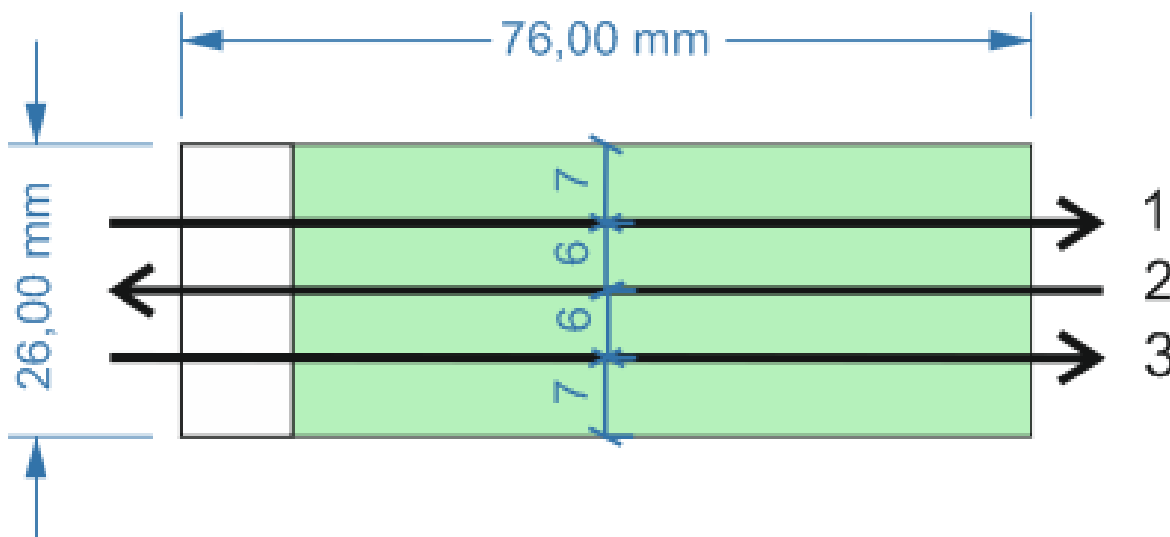
Princip měření spočíval v zachycení určitého množství světla, které projde skrz PANI vrstvu spektrometrem. Aby bylo možné měřit co největší plochu na PANI vrstvě, byl vzorek upevněn do držáku a následně byl příslušný držák uchycen na motorizovaném pohonu Z812 a připojen k ovladači. Tento pohon zabezpečoval pohyb měřících vláken po vertikální rovině. Lineární pohon nám umožňoval pohyb po rovině horizontální. Byl tedy zabezpečen přechod mezi měřicími liniemi a vykonávání stejné vzdálenosti. Při tomto způsobu měření byl vzorek měřený ve třech liniích (viz obrázek 5.29). První linie začínala z horní strany vzorku směrem dolů. Následně bylo vykonáno 50 posuvů s krokem 1 mm, který zajistil lineární posuv. Mezi optická vlákna, která byla upevněna na nastavitelných držácích, byl upevněn PANI vzorek. První vlákno bylo připojeno na zdroj světla, druhé vlákno na spektrometr.

Před samotným měřením se obě vlákna nastavila tak, aby vlákno, které vede do spektrometru, pohlcovalo co nejvíce světla. Pomocí softwaru SaibraDas 2.0 byla vyhodnocena kvalita přichozího světla, nastaven příslušný integrační čas, ukládání dat a transmitanční mód. Dále bylo nutno uložit referenční a dark spektrum. Poté byl program připraven k ukládání dat. Program rovněž vyhodnocuje spektrální závislost.

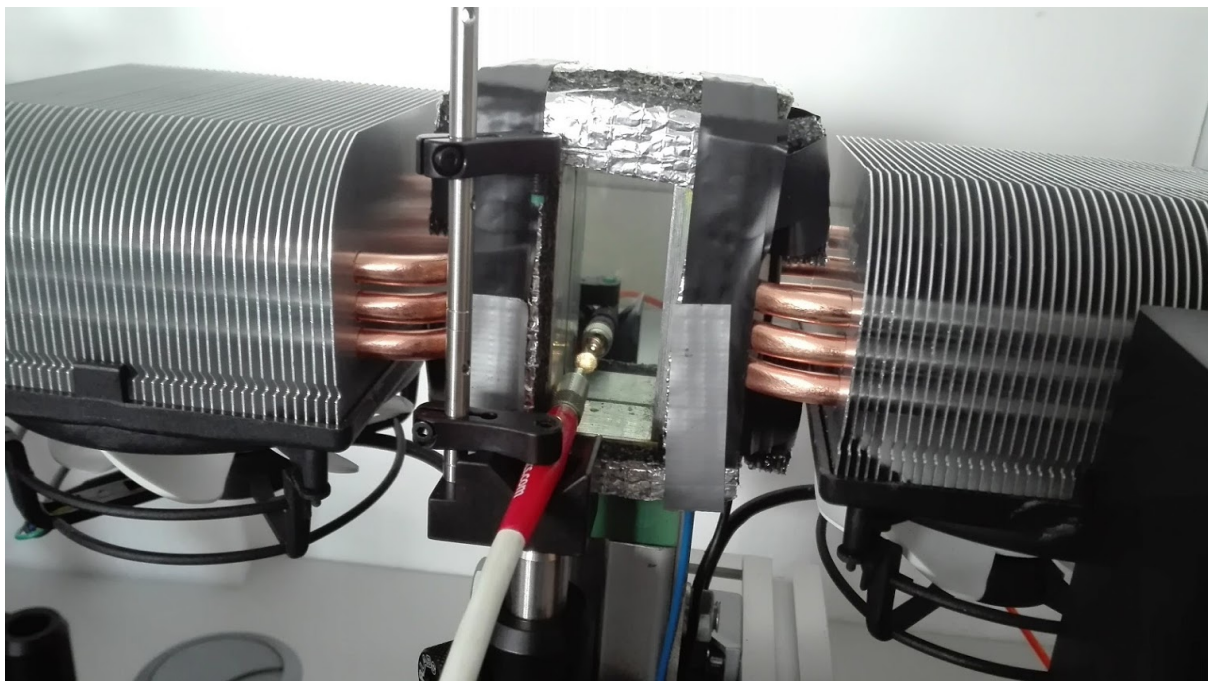
V další části bylo nutno přiřadit v softwaru APT config nebo Kinesis ovladače motorů jednotlivým podstavám. Po správném zvolení a přiřazení byl program APT config ukončen.

Nyní je možné přikročit již k samotnému LabVIEW, které zabezpečovalo automatizaci lineárních posuvů. Podrobněji popsany program nalezneme v kapitole 5.4.1. Program je rovněž dostupný na přiloženém DVD. Po otevření programu určeného pro měření propustnosti je nutné vyplnit na základní obrazovce čísla horizontálního a vertikálního posuvu. Nyní lze program spustit. V prvním kroku se posuvné postavy nastaví na pozici *homed*. Tato hodnota je určena jako referenční bod. Nyní je možno do držáku vložit PANI vzorek určený k měření. Před spuštěním programu je nutné aktivovat ukládání dat v softwaru SafibraDAS 2.0. V pravém dolním rohu můžeme vidět průběh ukládání dat. K vytvoření matematického modelu PANI vrstvy je potřeba minimálně 50 hodnot pro jednu linii, celkově tedy 150 hodnot. Prostřední linie je měřená v opačném směru.

Při měření druhým způsobem - v měřicím zařízení pro simulaci teplotních zátěží je postup prakticky identický, ukázka je na obrázku 5.30. Optická vlákna upevníme oproti sobě na připevněné kolejnice, opět je nutné navázat co největší množství světla do vlákna se spektrometrem a lze spustit program na měření propustnosti při teplotní zátěži. V závislosti na konstrukčních limitech, které nám nedovolují vykonat 50 posuvů, je program v LabVIEW lehce upraven. Ve výsledném programu je počet posuvů zkrácen na 40. Aby byla vyrovnána tato změna a bylo možné vykreslit matematický model, je zvýšena četnost ukládání dat. Drobné rozdíly v programu jsou popsány v kapitole 5.4.1. Za drobnou nevýhodu lze označit ztracenou měřitelnou vzdálenost na vzorku. Jde o délku 1 cm.



Obrázek 5.29: Místa, kde bylo měření propustnosti vykonáno.



Obrázek 5.30: Reálná ukázka měření propustnosti v zařízení pro reálnou simulaci teplotní zátěže

Grafický průvodce programů SafibraDAS 2.0, APT config a LabVIEW je k nalezení v příloze práce.

Podrobnější popis, jak program v LabVIEW funguje je k nalezení v následující kapitole 5.4.1.

5.4.1 Popis použitého programu pro měření propustnosti

Program v LabVIEW pro měření propustnosti při pokojové teplotě převzatý z [3] se skládá z několika ActiveX bloků, objektu MG17Motor, polí pro zadání sériových čísel motorů a tlačítka stop. Ukázka se nachází na obrázku 5.31. První část (viz 5.32) zabezpečuje načítání podstav na počáteční pozici podle vložení sériového čísla.

Druhá část (viz 5.33) slouží pro vykonávání pohybu po měřené ploše.

Na začátku lze vidět tři while struktury. Struktury na začátku a konci jsou totožné a zabezpečují posun lineárního posuvu vpřed o 1 mm v padesáti krocích. Dvojnásobná hodnota v podmínce je z důvodů čekací doby. Čas čekání na vykonanou délku byl nastaven na 1000 ms a je v souladu s programem SafibraDAS 2.0, který snímá hodnoty každých 2000 ms. V středové části programu se nachází třetí while struktura, která slouží pro zpětný chod motoru. Tento úkon urychluje měření a není třeba před každou nově započatou linií jezdit na začátek.

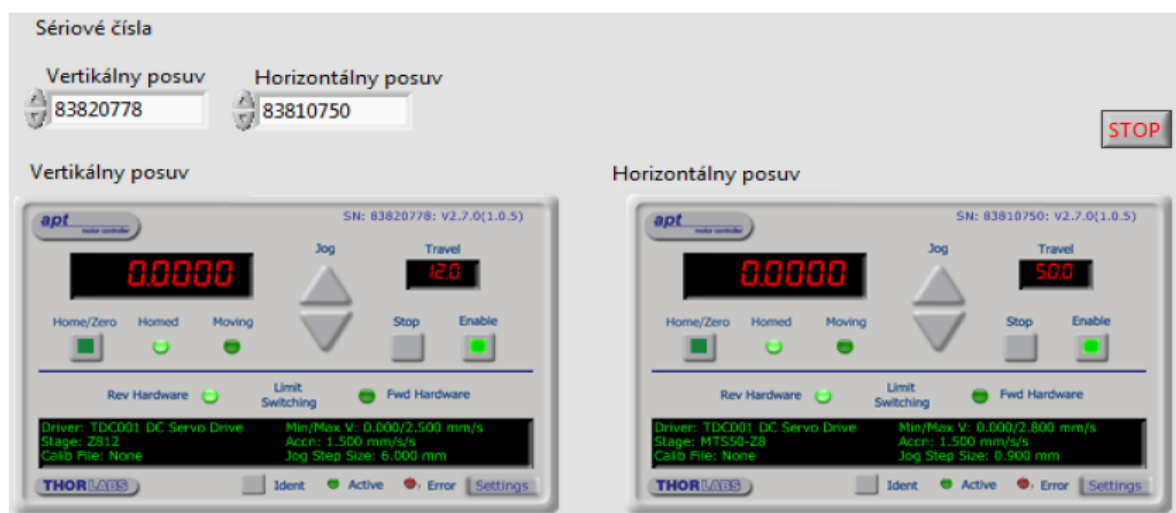
Mezi strukturami je vykonáván krok 6 mm, pomocí kterého se přechází do druhé a třetí linie. Celým programem uživatele provází dialogy.

Program určený pro měření propustnosti v měřicím zařízení pro reálnou simulaci teplot byl lehce modifikován. Úvodní panel byl zachován prakticky totožný, až na kosmetické úpravy designu.

Změny nastaly v samotném softwaru. Na hlavní modifikace se lze podívat na obrázku 5.34. V počátku byl upraven počet průchodů z původních 50 na 39. Každý blok se skládal vždy z dialogu upozorňující uživatele, kterou linii momentálně měří. Následuje while struktura s definicí pohybu motoru. V případě čísla 10 se posuv pohyboval vpřed, pokud bylo zvoleno číslo -10, pohyb posuvu byl vzad. Po proměření všech linií se program automaticky vrátí na pozici home.

Úpravy tedy primárně spočívaly v lepší dialogové komunikaci, úpravě délek posuvů a softwarovém zjednodušení zpětného chodu.

Celé schéma včetně programu je dostupné na příloze DVD.



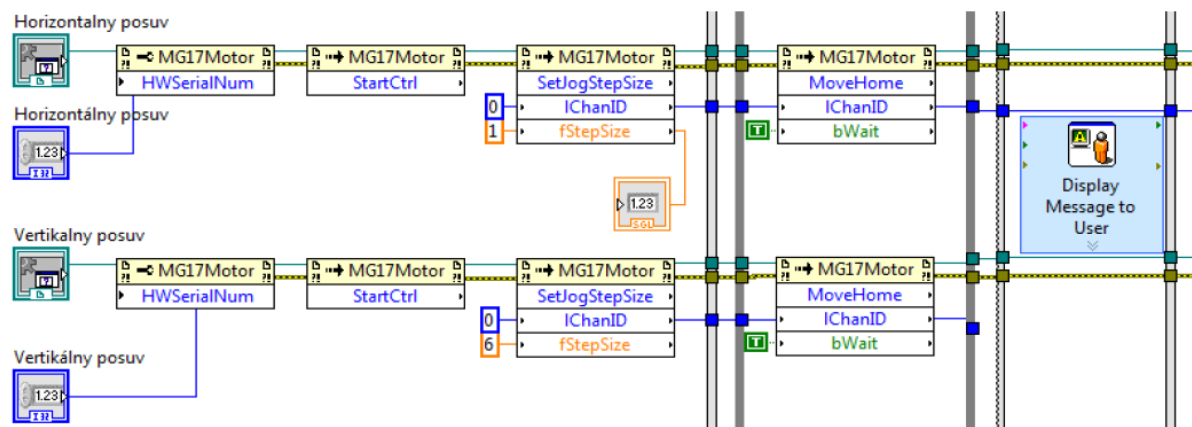
Obrázek 5.31: Úvodní obrazovka programu pro měření propustnosti.

5.4.2 Měření propustnosti v čase

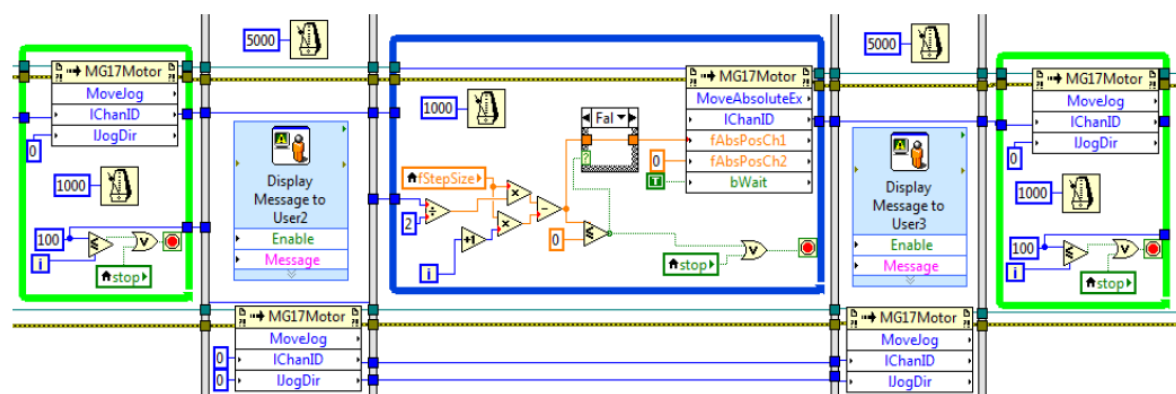
Všechny vzorky byly měřeny za stejných podmínek a se stejnou výškou měřených linií. V pozdější části, kdy se do měření zapojilo sestavené měřicí zařízení pro reálnou simulaci teplot, již bylo k měření propustnosti v čase používáno pouze toto zařízení.

Matematický model byl vykreslen již v zhotoveném programu v softwaru Matlab. Tento program je dostupný na příloženém DVD.

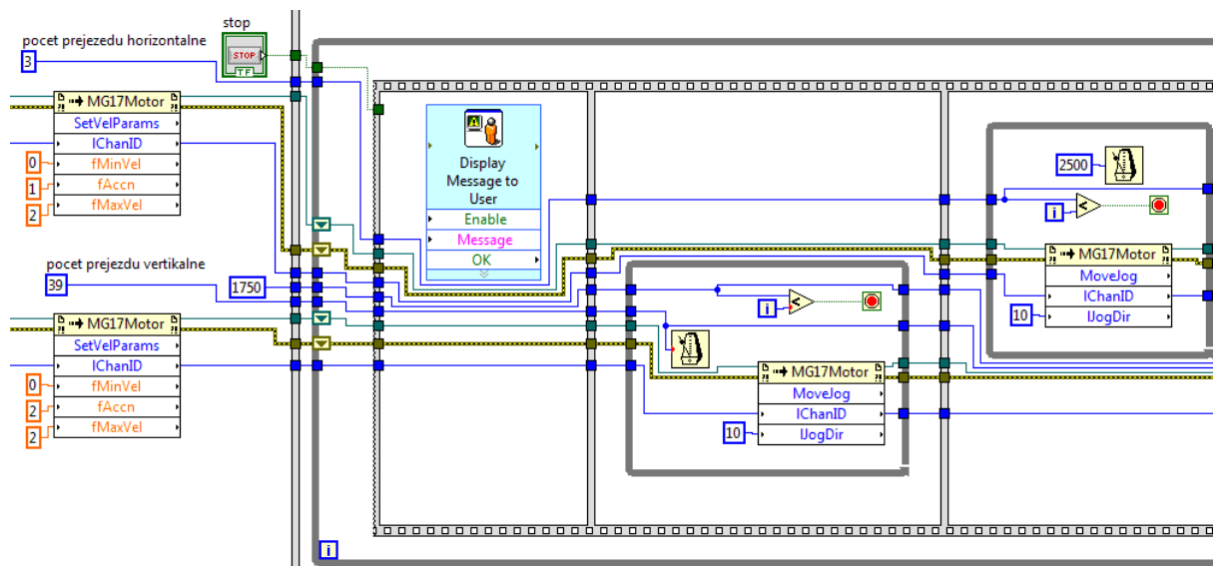
Spektrometr ukládá hodnoty v celém rozsahu vlnových délek. Jak vypadá transmitanční spektrum měřené PANI vrstvy si lze prohlédnout na obrázku 5.35. Podle výsledků propustnosti v daném bodě se spektrální charakteristika lehce mění, ovšem její zevrubný vzhled pro PANI



Obrázek 5.32: Blokový diagram, první část.



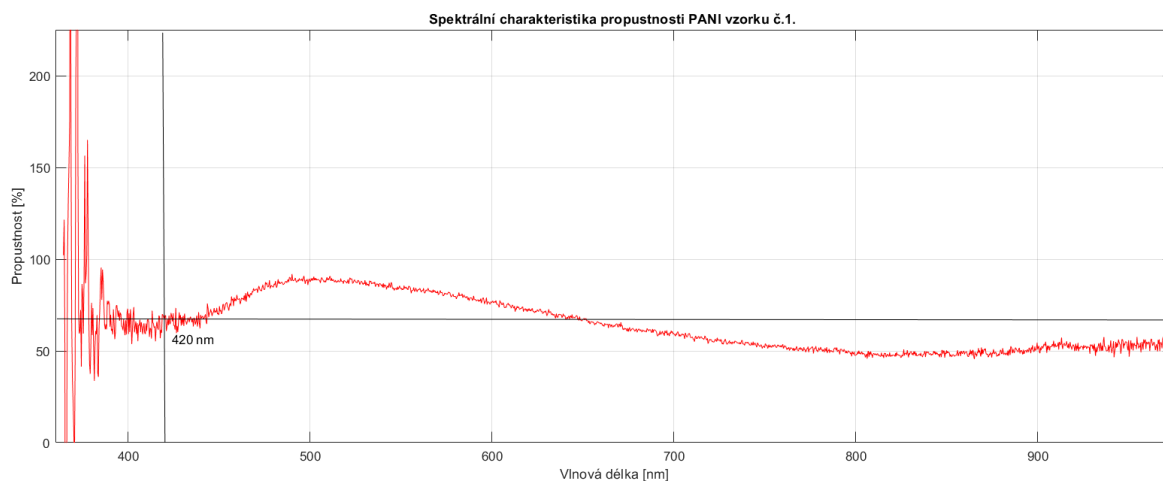
Obrázek 5.33: Blokový diagram, druhá část.



Obrázek 5.34: Ukázka zásadních změn v blokovém diagramu pro měření propustnosti v měřícím zařízení pro reálnou simulaci teplot.

je vždy podobný. Program vytvořený v Matlabu vybere sloupec s daty pro zvolenou vlnovou délkou a vykreslí pro naměřenou linii matematický model.

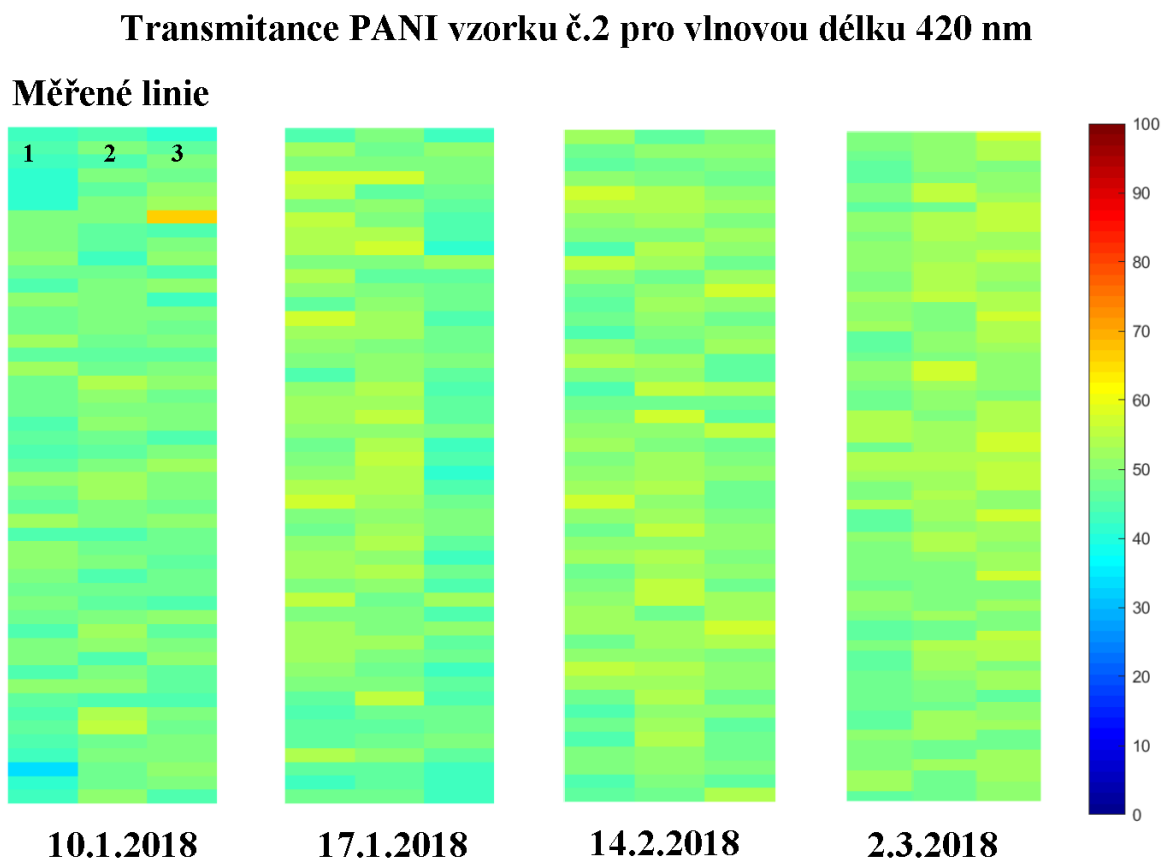
Vlnová délka při měření propustnosti byla zvolena 420 nm v závislosti na absorpčním pásmu polyanilinu, které je u této látky v oblasti vlnové délky 420 nm.



Obrázek 5.35: Spektrální charakteristika propustnosti vzorku č.1.

Na ukázkou byl vybrán vzorek číslo 2 (viz obrázek 5.36), pro jeho nejmenší naměřený odpor a vzorek číslo 5 (viz obrázek 5.37) pro zvýšené hodnoty odporu. Můžeme vidět, že v průběhu stárnutí v čase lze na PANI vrstvách vidět zvýšení propustnosti, a tím změny na homogenitě

vzorku, což splňuje předpoklady postupného stárnutí v čase. Grafická znázornění zobrazila vliv času na příslušnou PANI vrstvu.

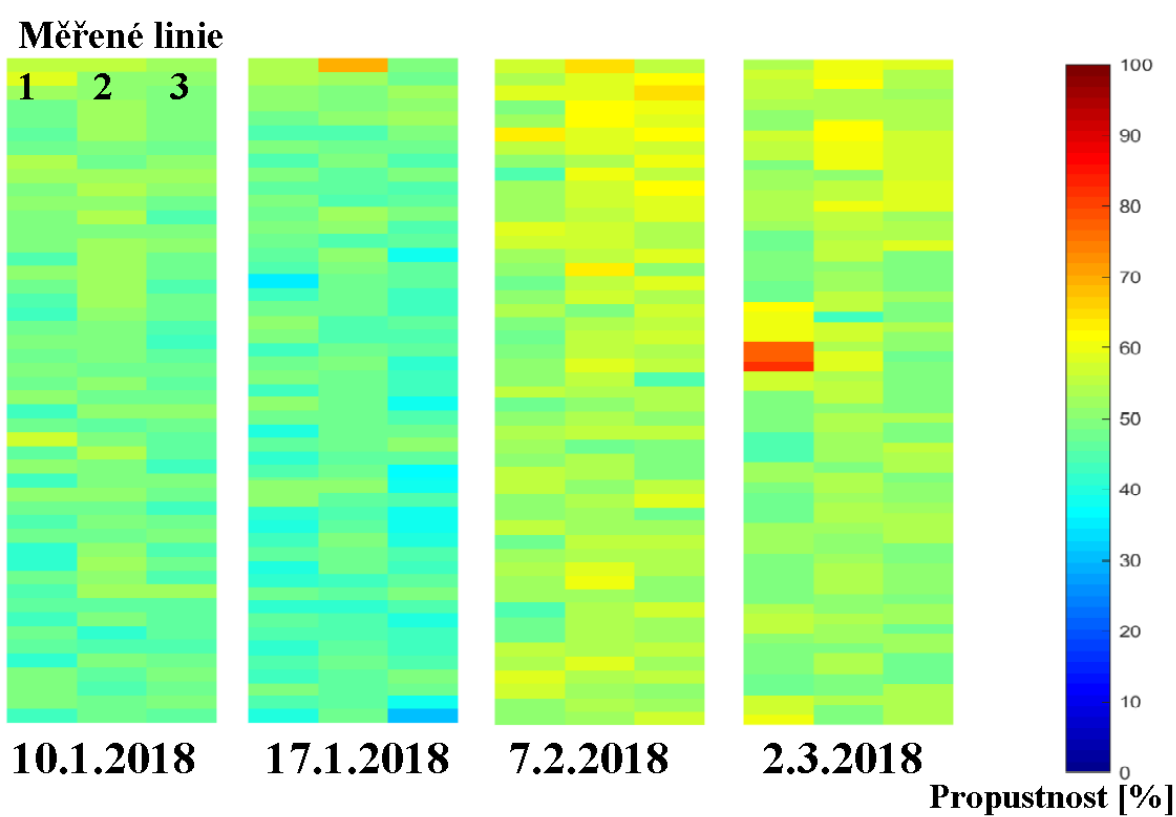


Obrázek 5.36: Grafické znázornění propustnosti naměřené na druhém PANI vzorku.

Zajímavý pohled poskytne také 3D model pro PANI 2, které lze vidět na obrázku 5.38.

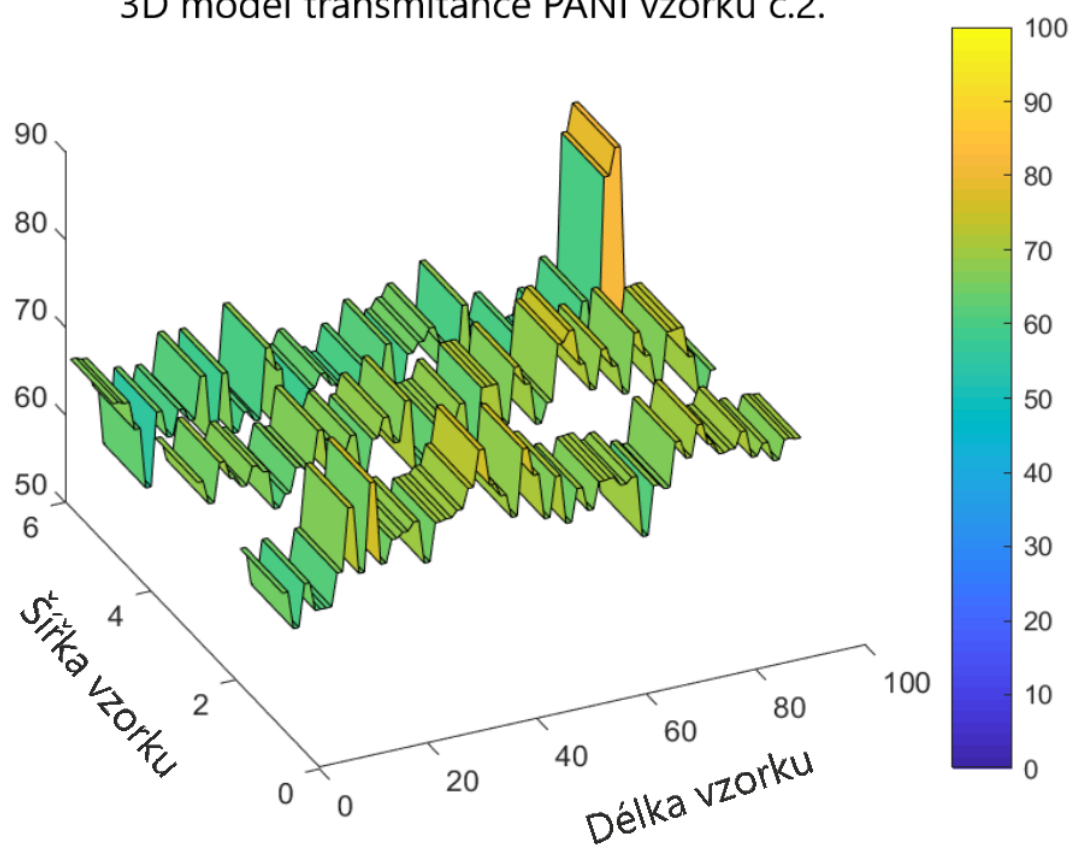
Na pátém vzorku si lze v pozdější části v mnoha bodech všimnout zvýšené propustnosti. Toto bylo zapříčiněno zřejmě fyzickou manipulací se vzorkem, různými atmosférickými podmínkami v laboratoři, či nastavením spektrometru. Uprostřed páté vzorky s datem 2.3.2018, lze ve středu obrázku vidět červený bod zvýšené propustnosti. Toto značí poškozené místo díky přitlačení měřicí sondy v závislosti na druhém způsobu měření odporu. Proto byla pro tuto poslední ukázkou vypracovaná statistická analýza z uložených hodnot spektrometru. Graf box-plot na obrázku 5.39 demonstruje drobnou odlišnost jednotlivých linií a také ukazuje, které hodnoty propustnosti lze označit jako odlehlá pozorování a byly mimo průměrné procentuální hodnoty vzorky. Odlehlá pozorování byla v datech ponechána a nadále se s nimi pracovalo, až na hodnotu 82,28 ta byla vzhledem k své velikosti pro následující explorační analýzu odstraněna. Odlehlá pozorování lze

Transmittance PANI vzorku č.5 pro vlnovou délku 420 nm



Obrázek 5.37: Grafické znázornění propustnosti naměřené na pátém PANI vzorku.

3D model transmittance PANI vzorku č.2.



Obrázek 5.38: Grafické znázornění 3D modelu propustnosti na PANI vzorku č.2.

Tabulka 5.13: Explorační analýza hodnoty propustnosti pro PANI vzorek číslo 5. Datum měření 2.3.2018.

Číslo Linie	Průměr	Rozptyl	Směr. odchylka	Minimum	Maximum	Medián
1	53.25	40.23	6.34	44.74	77.61	52.30
2	54.10	12.92	3.59	43.36	61.63	54.48
3	52.38	8.85	2.98	47.19	58.78	52.57

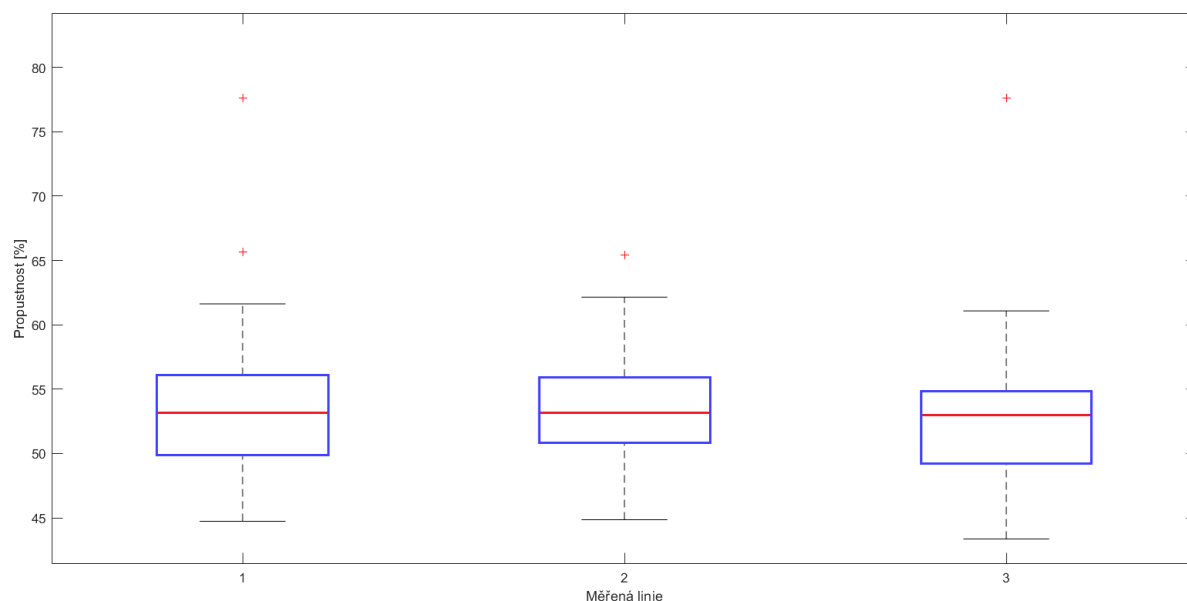
zdůvodnit drobným mechanickým poškozením vzorku, popřípadě zvýšenou přirozenou degradací. V tabulce 5.13 lze pozorovat statisticky zpracované procentuální hodnoty propustnosti.

Lze vidět, že maximální hodnota propustnosti na PANI vrstvě dosáhla v první linii hodnoty 77,61, což je větší, než průměrná propustnost, kdežto nejmenší hodnota byla 44,74. Podrobnější vypracovaná statistika je dostupná níže.

- Předpoklad: normalita,
- data jsou výběrem z normálního rozdělení,
- $H_a = \neg H_0$,
- na hladině významnosti 5% zamítám předpoklad normality. Všechny linie mají p-hodnotu menší než 0,001. Byl použit Shapiro-Wilkův test normality,
- s 95% spolehlivostí lze říci, že hodnota mediánu propustnosti pro první linii leží v intervalu 49.795 % až 53.464 %,
- s 95% spolehlivostí lze říci, že hodnota mediánu propustnosti pro druhou linii leží v intervalu 53.132 % až 54.460 %,
- s 95% spolehlivostí lze říci, že hodnota mediánu propustnosti pro třetí linii leží v intervalu 51.531 % až 53.371 %.

Další podrobnější statistické vypracování bylo aplikováno na PANI vzorek č.2 (viz obrázek 5.36). Tato statistika byla vypracování z důvodů menší vizuální zřetelnosti postupného snižování propustnosti. Cílem tohoto statistického vypracování je zjistit, zda mají změny propustnosti statisticky významný vliv. Pro pozorování byla vybrána a zpracována vždy prostřední (druhá) linie, jelikož je nejméně ovlivněna vnějšími vlivy.

Graf box plot lze vidět na obrázku 5.45. Dvě odlehlá pozorování byla nalezena, v datech ale byla ponechána. Další zásadní informace kromě výrazného odlišení prvního měření nám graf neříká. V tabulce 5.14 lze vidět explorační analýzu. Z explorační analýzy, především z hodnot minima a maxima lze pozorovat, jak s postupně se zvyšující dobou dochází k zvyšování hodnot propustnost, což potvrzuje základní předpoklad o postupné degradaci PANI vrstvy v čase.



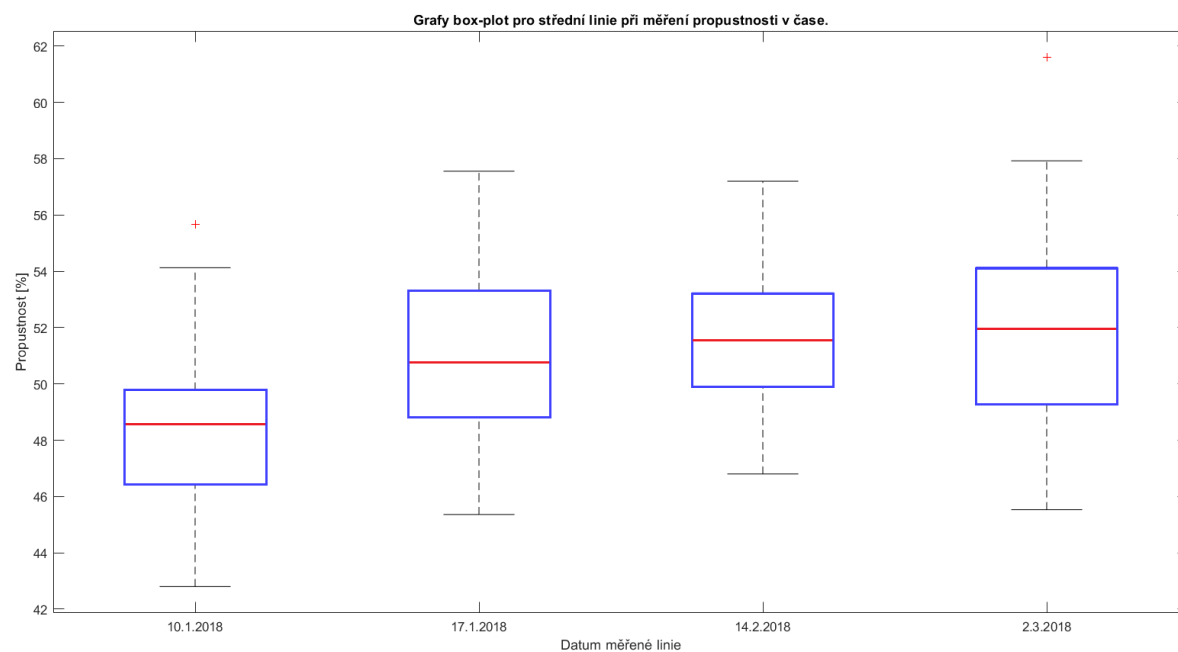
Obrázek 5.39: Graf box-plot demonstrující jednotlivé hodnoty propustnosti pro PANI vzorek číslo 5. Datum měření 2.3.2018.

Tabulka 5.14: Explorační analýza pro propustnost měřenou v čase, u PANI 2.

Datum	Průměr	Rozptyl	Směr. odchylka	Medián	Minimum	Maximum
10.1.2018	48.46	7.25	2.70	48.58	42.80	55.67
17.1.2018	50.83	8.93	3.00	50.77	45.36	55.55
14.2.2018	51.57	6.27	2.50	51.56	46.80	57.20
2.3.2018	51.77	14.08	3.75	51.97	45.33	61.60

Pro ověření normality byl použit Shapiro-Wilkův test normality viz 5.15. Jelikož pro všechny data vyšla p-hodnota větší než 5%, tedy větší než hodnota 0,05, nelze zamítnout předpoklad normality.

- Ověření normality - Na hladině významnosti 5% nezamítám předpoklad normality,
- test o shodě rozptylů,
- nulová hypotéza $H_0 : \sigma_a^2 = \sigma_b^2 = \sigma_n^2$,
- alternativní hypotéza $H_a = \neg H_0$,
- p-hodnota = 0.011,
- **rozhodnutí:** Na hladině významnosti 5% zamítám předpoklad o shodě rozptylů. Použit byl Bartlettův test,



Obrázek 5.40: Graf box-plot pro hodnoty propustnosti středové linie k příslušnému datu.

Tabulka 5.15: Shapiro-Wilkův test normality pro hodnoty propustnosti PANI 2, při stárnutí v čase.

Datum	P-hodnota
10.1.2018	0.791
17.1.2018	0.642
14.2.2018	0.518
2.3.2018	0.085

- Kruskal-Wallisův test,
- nulová hypotéza $H_0 : x_{0,5}; a = x_{0,5}; b = x_{0,5}; n = x_{0,5}$
- alternativní hypotéza $H_a = \neg H_0$,
- p-hodnota < 0.001 ,
- **rozhodnutí:** Na hladině významnosti 5% zamítám nulovou hypotézu H_0 . Po provedeném Kruskal-Wallisově testu, lze říci, že rozdíly mezi procentuálními hodnotami propustnosti ve středových liniích při stárnutí v čase jsou statisticky významné.

Závěrem pro toto měření lze konstatovat, že s postupujícím časem dochází k přirozené degradaci vzorku díky různým vnějším vlivům, např. vlhkost, změny teploty aj. Propustnost se také zvyšuje různými mechanickými činnostmi s PANI vzorkem, případně neopatrností při měření. Hlavním ověřeným poznatkem je přirozené stárnutí polyanilinu, k němuž dochází v čase. Tím se propustnost přirozeně zvyšuje. Tyto předpoklady rovněž potvrdil výsledek statistického zpracování, který označil statistické rozdíly mezi jednotlivými dny jako významné.

5.4.3 Měření propustnosti při zatížení chladem

Při tomto měření bylo všech 5 PANI vzorků vystaveno téměř totožným podmínkám jako při měření odporu při zatížení chladem. Opět bylo využito zařízení pro reálnou simulaci teplot.

První způsob spočíval v provedení pěti sérií měření, přičemž každý PANI vzorek byl chlazen v sekvenci pokojové teploty 10°C, 0°C a nakonec -10°C. Kvůli časové náročnosti byly zvoleny kratší měřicí intervaly než u měření odporu při zatížení chladem.

Výzkum v této oblasti ještě není do detailu známý. Nelze vyvodit žádné předpoklady, jak se PANI vrstva bude chovat. Dostupné jsou pouze informace, že chlazení probíhalo formou tekutého dusíku.

Chlazení díky Peltierovým článkům funguje na jiném principu než chlazení tekutým dusíkem, a proto může mít toto chlazení na PANI vrstvu odlišný vliv.

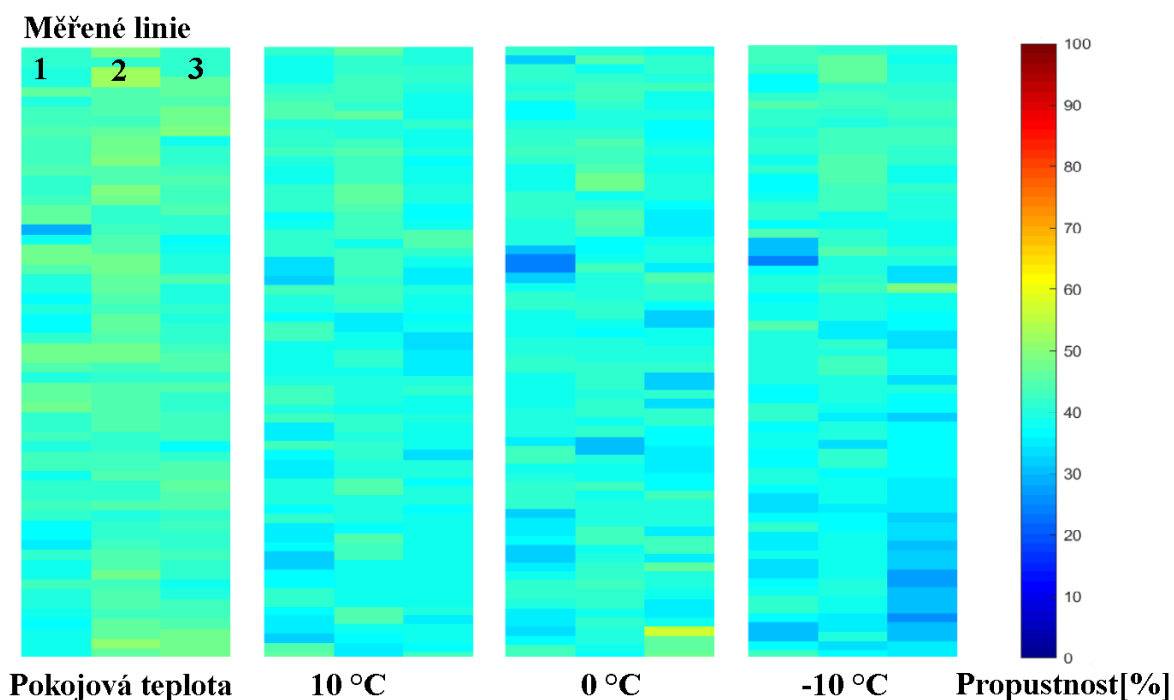
Pro první pozorování byla zvolena ukázka druhé série měření u PANI vzorku číslo 4. Na obrázku 5.41 můžeme vidět, jak se mění propustnost PANI vrstvy v závislosti na snižování teploty. Lze vidět, že s postupně se snižující teplotou dochází k změnám na propustnosti PANI vrstvy. Tyto změny jsou sice pozorovatelné na samotné homogenitě PANI vrstvy, ovšem výrazně do tohoto měření vstupují vnější vlivy. Jde o drobnou námrazu a orosení samotného vzorku, především na okrajích. Prostřední linie nebývá ovlivněna tak výrazně, jako krajní linie.

Výraznější pohled na věc nabízí srovnání všech pěti měření pro vzorek číslo 4, při teplotě -10°C. Ukázku lze vidět na obrázku 5.42. Zejména u třetího měření lze pozorovat tmavě modré hodnoty propustnosti, což značí velmi slabou propustnost, okolo 10%. Toto je způsobeno vnějšími

vlivy jako například zvýšená vlhkost v laboratoři. To má za následek tvoření námrazy na PANI vzorku a tím pádem zkreslení samotného naměřeného výsledku. Na reálnou ukázkou se můžeme podívat na fotce 5.44.

Poslední měření spočívalo ve vystavení PANI vzorku tří hodinové zátěži v teplotě buď -13°C , nebo -14°C . Pro tyto nižší teploty byly upraveny podmínky v laboratoři, zejména výrazně snížená pokojová teplota až na $+18^{\circ}\text{C}$. Následně stejným způsobem v zařízení pro reálnou simulaci teplot bylo provedeno kontinuální chlazení všech dostupných vzorků po dobu 3 hodin. Nejlepší výsledky byly ty nejméně ovlivněné vnějšími vlivy, naměřené na vzorku č.2, proto byl matematický model propustnosti vybrán pro tento vzorek. Zhlédnout jej lze na obrázku 5.43.

Transmitance PANI vzorku č. 4 pro vlnovou délku 420 nm

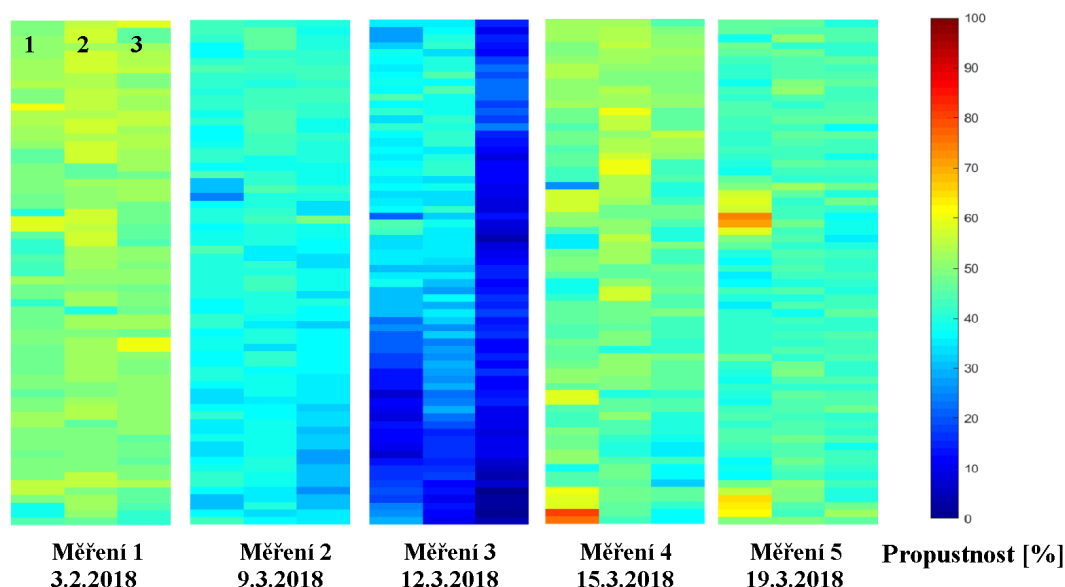


Obrázek 5.41: Demonstrace postupného chlazení vzorku PANI 4, měřené k datu 9.3.2018 a druhé měřené sérii.

Pro zjištění, zda li má postupné chlazení statisticky významný vliv, byla vypracována podrobná statistika. Pro výpočty byla opět vybrána středová linie. Statistické zpracování je vypracováno podle 5.41, tedy pro postupné chlazení PANI vzorku č.4, při druhé měřené sérii.

Graf box plot lze vidět na obrázku 5.45. Tři odlehlá pozorování byla nalezena, v datech ale byla ponechána. Další užitečnou informací, kterou graf poskytuje, jsou vyšší hodnoty propust-

Transmittance PANI vzorku č. 4 pro vlnovou délku 420 nm



Obrázek 5.42: Demonstrace jednotlivých chladících sérií u vzorku č. 4 při měřené teplotě -10°C .

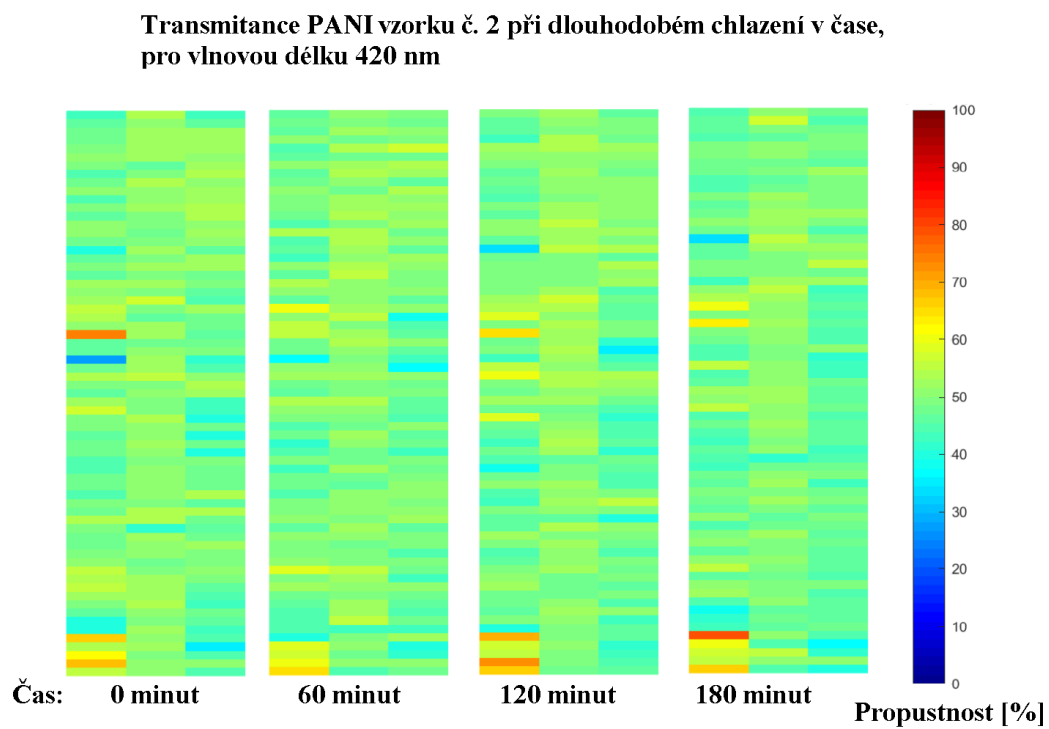
Tabulka 5.16: Explorační analýza pro postupné chlazení propustnosti u PANI 4.

Teplota [$^{\circ}\text{C}$]	Průměr	Rozptyl	Směr. odchylka	Medián	Minimum	Maximum
Pokojová teplota	44.78	7.04	2.65	44.62	39.50	52.17
10	40.98	8.10	2.85	41.32	35.00	46.51
0	40.39	8.03	2.83	40.33	31.11	46.88
-10	39.93	9.51	3.08	39.57	32.88	45.70

nosti u pokojové teploty a následně velmi malé snižování propustnosti. V tabulce 5.16 lze vidět explorační analýzu. Z explorační analýzy, především z hodnot minima a maxima lze pozorovat, jak s postupně se snižující teplotou dobou dochází k snižování hodnot propustnost, což přináší nový poznatek pro samotný vliv chlazení. Pro ověření normality byl použit Shapiro-Wilkův test normality viz 5.17. Jelikož pro středové linie pokojové teploty a teploty 0°C , vyšla p-hodnota menší než 5%, tedy menší než hodnota 0,05 lze zamítnout předpoklad normality.

Po provedení více-výběrového testu bylo zjištěno, že postupné chlazení má z hlediska statistiky významný vliv.

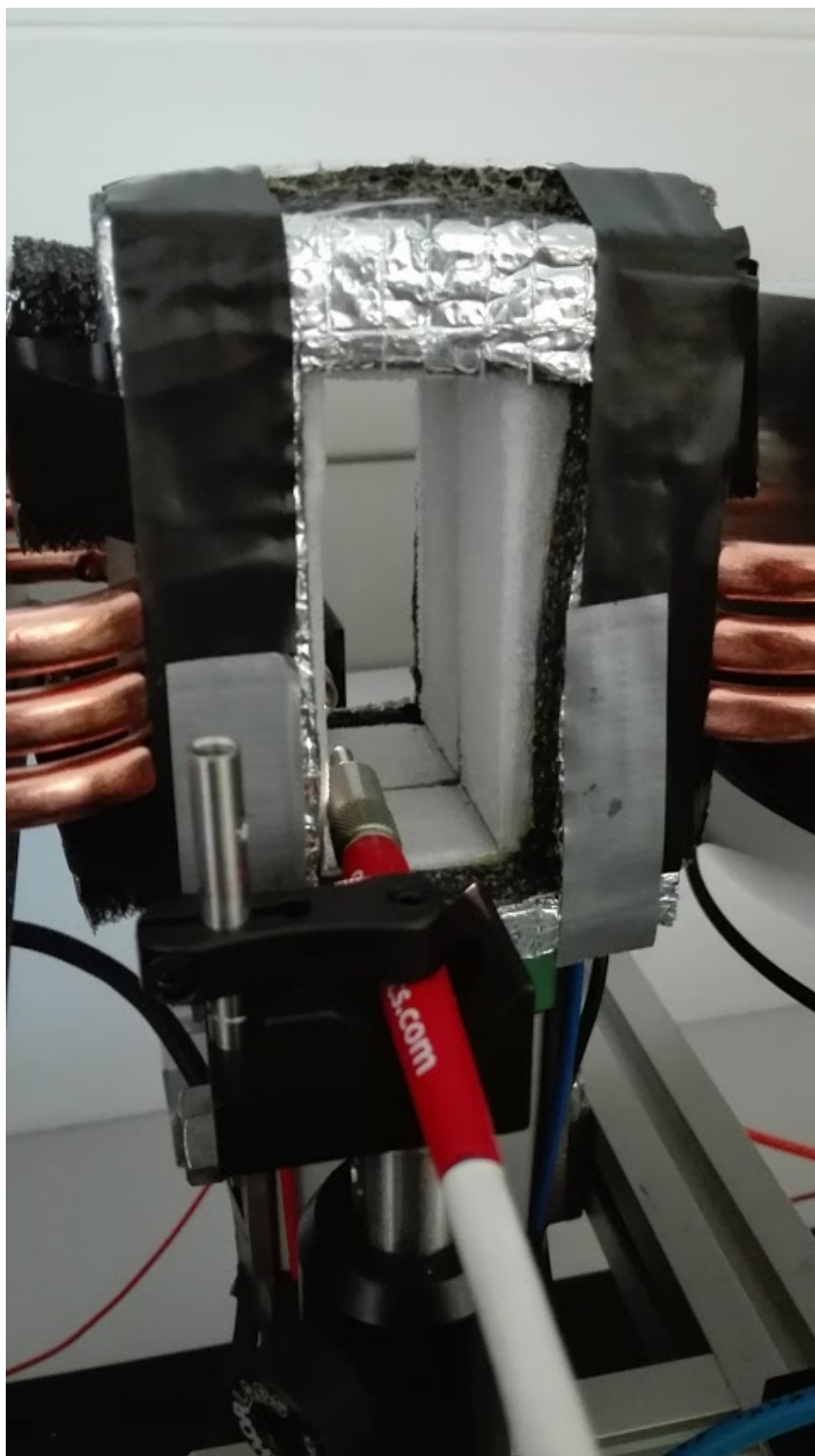
- Ověření normality - Na hladině významnosti 5% zamítám předpoklad normality,
- není třeba provádět test o shodě rozptylů, v závislosti na zamítnuté normalitě,



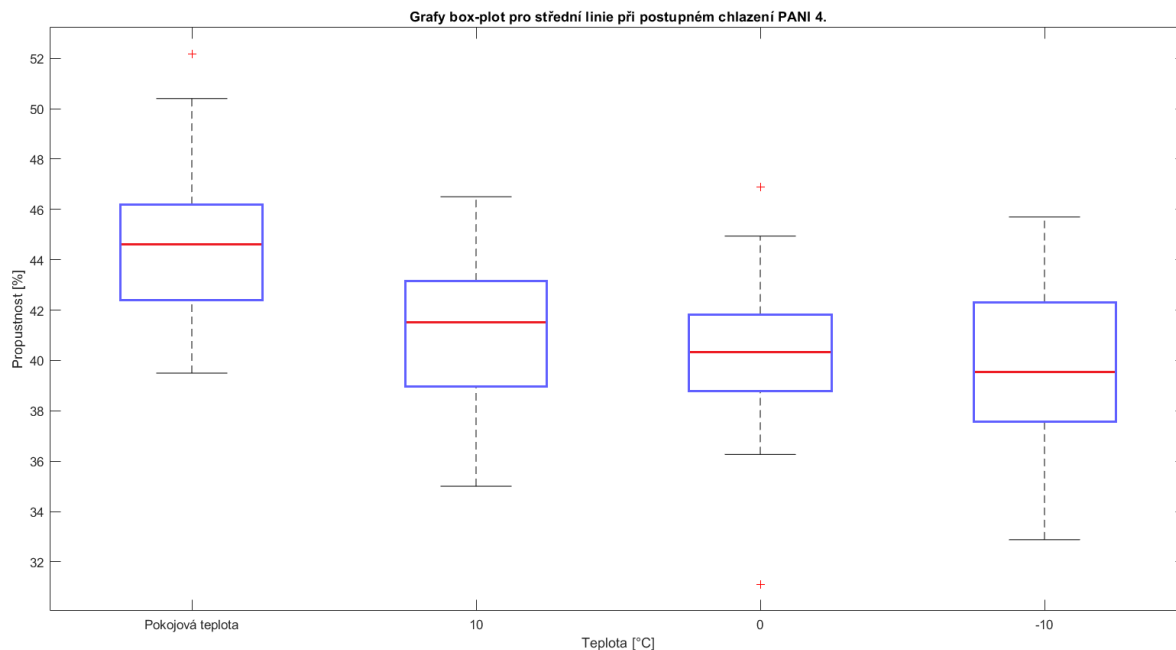
Obrázek 5.43: Demonstrace dlouhodobé chladicí zátěže na PANI vzorek číslo 2. Datum měření 22.3.2018.

Tabulka 5.17: Shapiro-Wilkův test normality pro hodnoty propustnosti u PANI 4 při postupném chlazení.

Teplota [°C]	P-hodnota
Pokojová teplota	0.018
10	0.238
0	0.008
-10	0.386



Obrázek 5.44: Měření při zatížení chladem - reálná ukázka



Obrázek 5.45: Graf box-plot pro hodnoty propustnosti středové linie při postupném chlazení PANI 4. Datum měření 9.3.2018.

- Kruskal-Wallisův test,
- nulová hypotéza $H_0 : x_{0,5}; a = x_{0,5}; b = x_{0,5}; n = x_{0,5}$,
- alternativní hypotéza $H_a = \neg H_0$,
- p-hodnota < 0.001 ,
- **rozhodnutí:** Na hladině významnosti 5% zamítám nulovou hypotézu H_0 . Po provedeném Kruskal-Wallisově testu, lze říci, že rozdíly mezi procentuálními hodnotami propustnosti ve středových liniích, při postupném chlazení jsou statisticky významné.

Závěrem pro toto měření lze říci, že PANI vrstva při vystavení snížené teplotě mění své vlastnosti. Změny propustnosti souvisí s homogenitou PANI vrstvy. Tyto změny při chlazení nebyly tak výrazné jako při zahřívání. Za hlavní nepříznivý vliv po celou dobu procesu chlazení lze označit nahodilou tvorbu námrazy přímo na vzorku při samotném měření. Tato námraza a orosení ovlivňovaly výsledky měření propustnosti. Tento případ závisel na atmosférických podmínkách v samotné laboratoři. Potvrzují to výsledky měření v jiné dny, kdy se nepříznivé vlivy neobjevily.

Po zhodnocení výsledků lze vidět, že při postupném chlazení vzorku od pokojové teploty, až po teplotu -10°C , lze vidět postupné snižování propustnosti. Po provedené statistické analýze bylo zjištěno, že postupné chlazení má statisticky významný vliv.

Při porovnání pěti sérií měření, kdy v každé byl na pozorování vybrán čtvrtý PANI vzorek při chlazení teplotou -10°C , lze z výsledku vyčíst, že došlo k postupnému, ne moc výraznému snížení hodnot propustnosti. Vzhledem k ovlivňování měření vnějšími vlivy nebyla vypracována podrobná statistická analýza mezi jednotlivými naměřenými sériemi. Z výsledku lze vizuálně vidět, že se výsledky lišily během různých sérií měření a rozdíly mezi sériemi měly významný vliv.

Při porovnání grafického výstupu tří hodinového chlazení PANI vzorku č.2 lze říci, že samotné dlouhodobé chlazení mělo na samotnou homogenitu PANI vrstvy velmi malý vliv.

Z všech naměřených a statisticky zpracovaných výsledků je možné vyvodit závěr, že snížená teplota má na homogenitu PANI malý vliv, oproti zvýšené teplotě, kde vliv je přesvědčivě znát. Se snižující se teplotou tedy docházelo k snižování propustnosti.

5.4.4 Měření propustnosti při zatížení teplem

Pro zahřívání PANI vzorků bylo opět využito zkonstruované měřicí zařízení pro reálnou simulaci teplot. Byl vybrán jeden vzorek č. 2, který vykazoval nízké hodnoty odporu a vzorek č. 5 s vyššími hodnotami odporu.

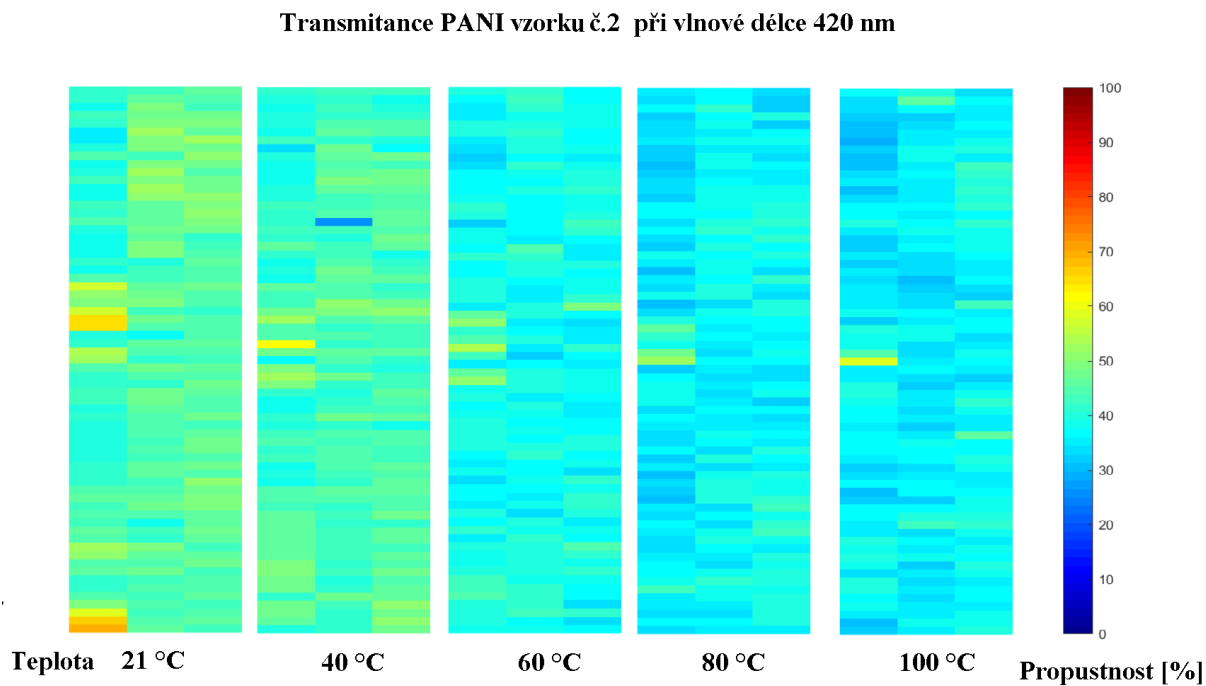
Zahřívání bylo prováděno v rámci pokojové teploty, dále se teplota po změření postupně zvyšovala v sekvenci 40°C , 60°C , 80°C a 100°C . Následně byl PANI vzorek vystaven teplotní zátěži 100°C po dobu 120 minut, u vzorku č. 5 po dobu 180 minut. Experimentálně bylo provedeno měření při teplotě Peltierových článků 130°C , ovšem při této teplotě došlo k nenávratnému poškození článků, proto doporučuji pro budoucí výzkum používat teplotu maximálně 105°C .

Na samotné výsledky vzorků č. 2 a 5 se lze podívat na obrázku 5.46 a 5.47.

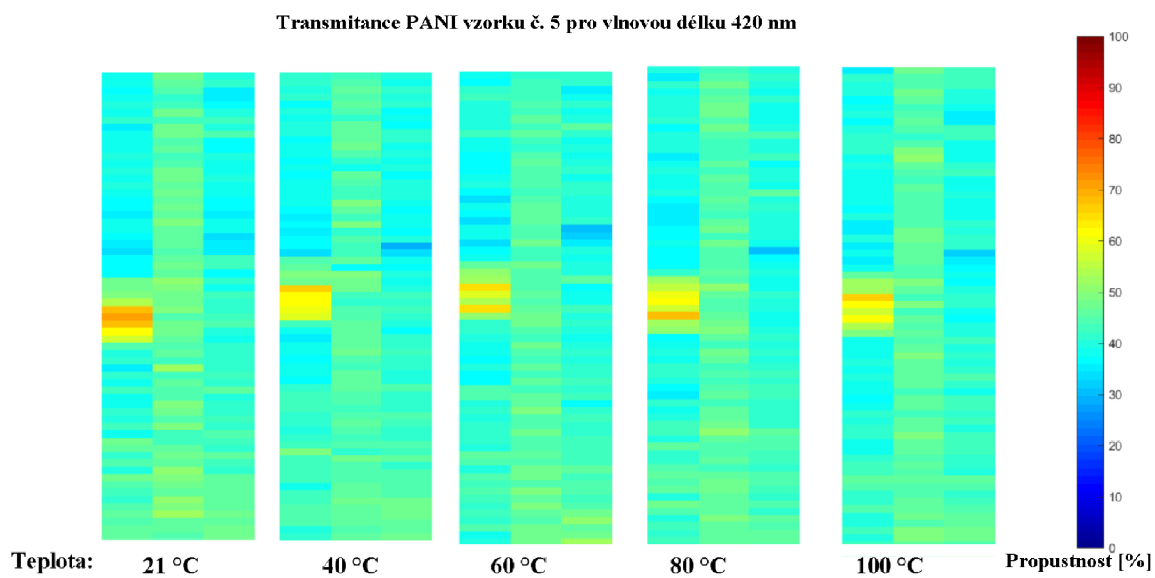
Z výsledku lze vidět, že u druhého vzorku se homogenita velmi výrazně mění. Tento vzorek vykazoval mnohem menší hodnoty odporu, než pátý vzorek. U pátého vzorku není vidět změna tak výrazně, ke změně došlo až při dlouhodobém zahřívání.

Předpokladem pro měření bylo, v závislosti na hrubosti PANI vrstvy, zvyšování hodnot propustnosti. V našem případě byly ovšem pro zahřívání použity Peltierovy články, které zahřívají vzorek jiným způsobem, než například stolní lampa s keramickým výhřevným tělískem, použita v diplomové práci [3]. Lze tedy vidět, že hodnoty propustnosti se místo daného předpokladu, což bylo zvýšení, snížily. Zásadně se změnila struktura samotné PANI vrstvy. Na obrázku 5.46 lze vidět, že zahřívání způsobilo rozsáhlé strukturální změny na PANI vrstvě.

Dalším krokem bylo vystavení PANI vrstvy dlouhodobé teplotní zátěži. Výsledky lze vidět na obrázku 5.49 a 5.50. U obou PANI vrstev lze pozorovat změny na homogenitě vrstvy s přibýva-



Obrázek 5.46: Demonstrace postupného zvyšování teploty pro vzorek číslo 2. Datum měření 22.3.2018.



Obrázek 5.47: Demonstrace postupného zvyšování teploty pro vzorek číslo 5. Datum měření 22.3.2018.

jícím časem. U druhého vzorku začalo, především v prostřední linii, docházet prvně k snižování propustnosti a následně zvýšení. U pátého vzorku lze pozorovat spíše snižování propustnosti. Výrazně se lišily jednotlivé linie. Tím lze prokázat, že Peltierovy články nemusí zahřívat celý vzorek rovnoměrně.

Zásadní poznatek ovšem přineslo samotné fyzické prozkoumání vzorku po vytažení z měřicího zařízení. Jelikož pátý vzorek byl vystaven po tři hodiny teplotě 100°C a v samotném závěru byla experimentálně teplota navýšena na 130°C došlo 0,5 cm po samotném okraji vzorku k totální degradaci PANI vrstvy. Samotná PANI vrstva se zbarvila do modré, až nachové barvy.

K tomuto výzkumu bylo k dispozici i 17 starších PANI vzorků, měřených v [3]. Tyto PANI vrstvy měly přesně tuto modrou barvu po celé ploše. Toto zbarvení značí kompletně degradovanou PANI. V našem případě, jak bylo výše zmíněno, se vzorek zbarvil až při vystavení teplotnímu extrému 130°C, který produkovaly Peltierovy články. Při pokusu změřit u těchto starších vzorků odpor, nebylo možné získat korektní výsledky, jelikož odpor byl tak obrovský, že přesahoval rozsah VA multimetru. Při měření propustnosti bylo dosaženo těchto výsledků (viz obrázek 5.51). Z výsledku lze říci, že propustnost se pohybuje kolem 80 - 100%. Na těchto vzorcích se podepsal čas a vystavení vysokým teplotám z předešlého výzkumu. Lze předpokládat, že současné PANI vzorky by se po vystavení dlouhodobé časové zátěži či zahřívání jiným zařízením než Peltierovými články zachovaly podobně, byť vykazují nyní větší odolnost a po zahřívání se propustnost spíše snížila. Snížení propustnosti má zřejmě za následek vysušení PANI vrstvy v důsledku zvýšené teploty a následně její zhoustnutí.

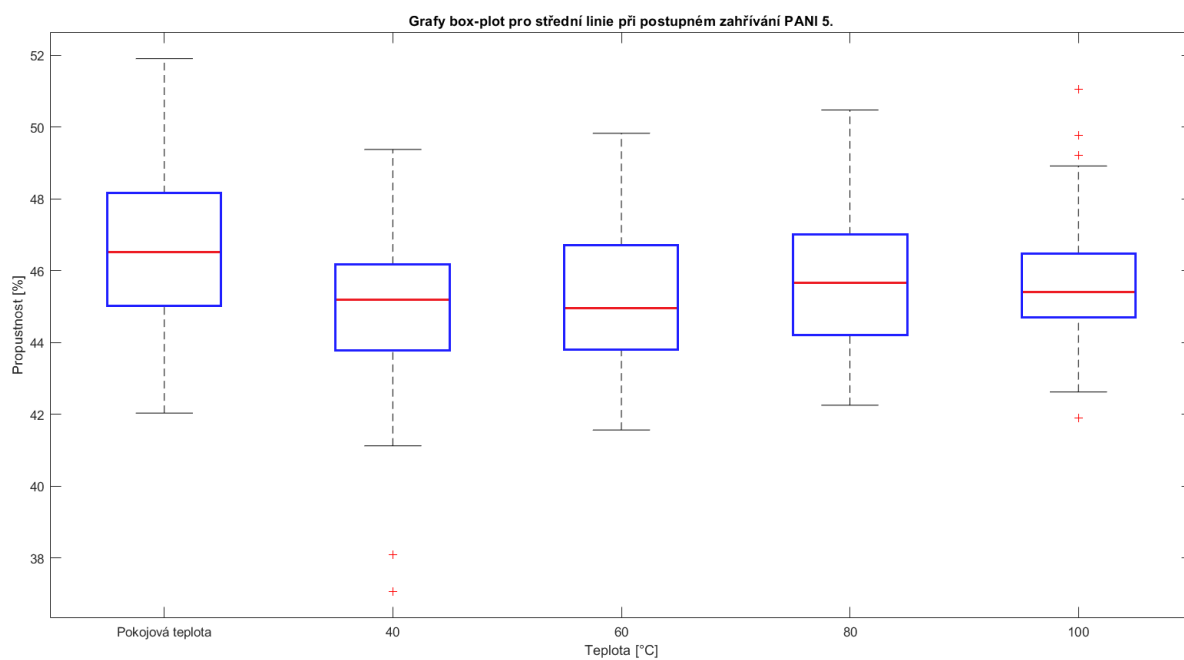
Jelikož na ukázkách 5.46 a 5.49 lze bezpečně znát velký vliv samotného zahřívacího procesu, ať už postupného nebo dlouhodobého, byly na statistickou analýzu vybrány výsledky, které nelze vizuálně s úplnou jistotou posoudit.

Pro zjištění, zda li má postupné zahřívání statisticky významný vliv, byla vypracována podrobná statistika. Pro výpočty byla opět vybrána středová linie. Statistické zpracování je vypracováno podle 5.47, tedy pro postupné zahřívání PANI vzorku č.5.

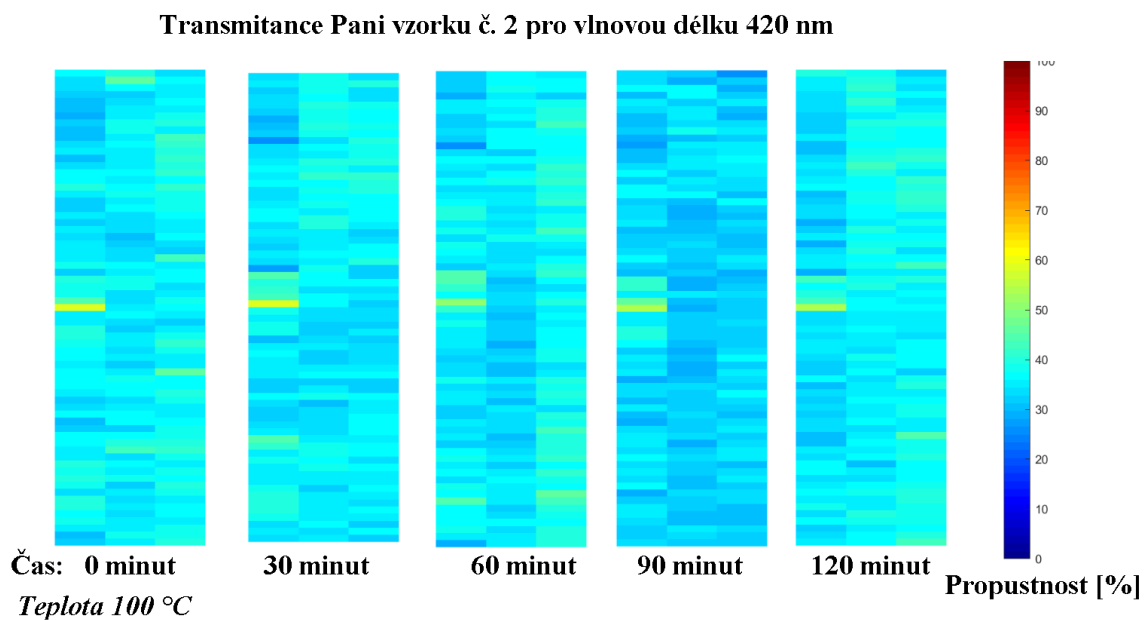
Graf box-plot lze vidět na obrázku 5.48. Několik odlehlých pozorování bylo nalezeno, v datech ale byly ponechány. Další užitečnou informací, kterou graf poskytuje, je nepatrné kolísání propustnosti směrem k nižším hodnotám. V tabulce 5.18 lze vidět explorační analýzu. Pro ověření normality byl použit Shapiro-Wilkův test normality viz 5.19. Jelikož pro středové linie teploty 40°C a teploty 100°C, vyšla p-hodnota menší než 5%, tedy menší než hodnota 0,05, lze zamítnout předpoklad normality.

Po provedení více-výběrového testu bylo zjištěno, že postupné zahřívání má z hlediska statistiky významný vliv i na tento vzorek.

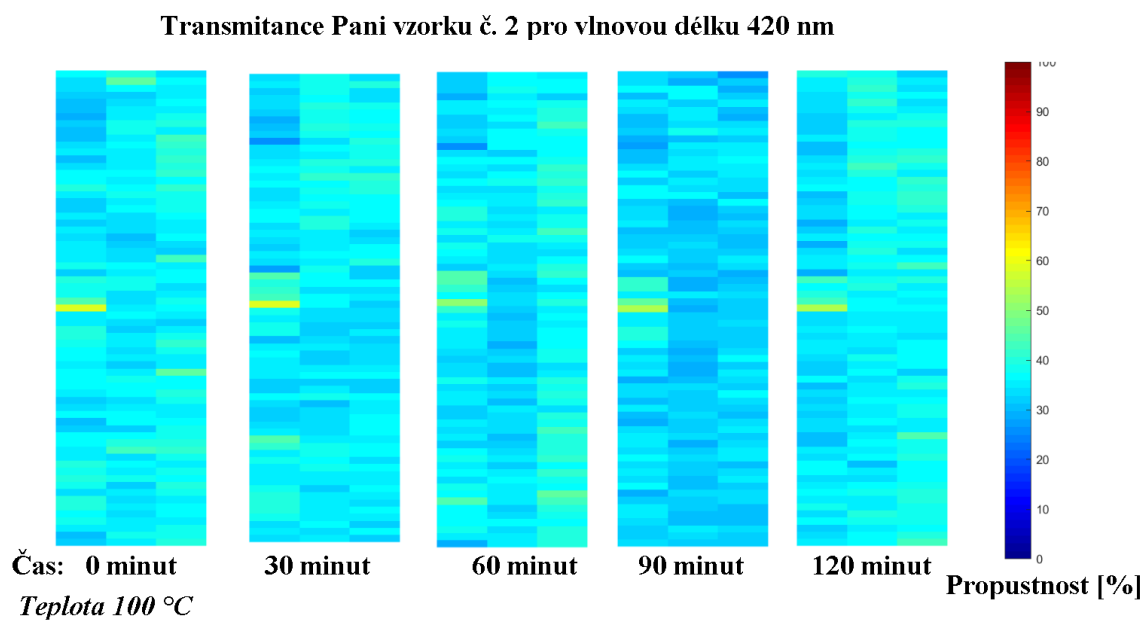
- Ověření normality - Na hladině významnosti 5% zamítám předpoklad normality,
- není třeba provádět test o shodě rozptylů, v závislosti na zamítnuté normalitě,



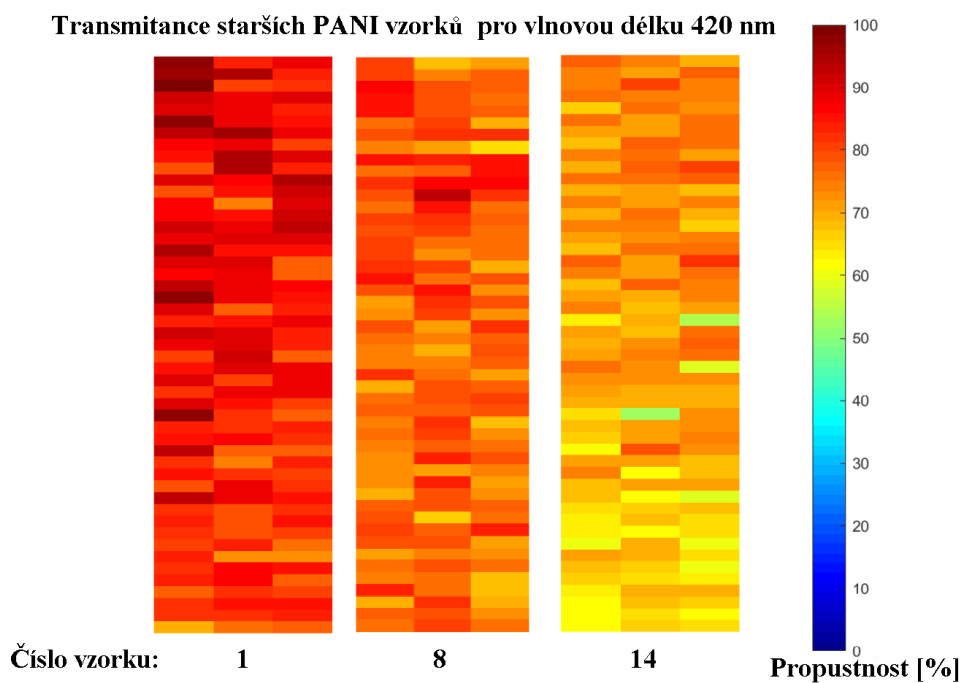
Obrázek 5.48: Graf box-plot pro hodnoty propustnosti středové linie při postupném chlazení PANI 4. Datum měření 9.3.2018.



Obrázek 5.49: Demonstrace dlouhodobé teplotní zátěže při teplotě 100°C, pro vzorek č. 2. Datum měření 22.3.2018.



Obrázek 5.50: Demonstrace dlouhodobé teplotní zátěže při teplotě 100°C, pro vzorek č. 5. Datum měření 22.3.2018.



Obrázek 5.51: Demonstrace propustnosti pro starší PANI vzorky.

Tabulka 5.18: Explorační analýza pro postupné zahřívání u PANI 5.

Teplota [°C]	Průměr	Rozptyl	Směr. odchylka	Medián	Minimum	Maximum
Pokojová teplota	46.60	4.88	2.21	46.52	42.03	51.91
40	44.83	4.82	2.20	45.19	37.06	49.38
60	45.20	3.67	1.91	44.97	41.56	49.83
80	45.80	3.68	1.91	45.67	42.25	50.48
100	45.68	3.29	1.82	45.41	41.90	51.05

Tabulka 5.19: Shapiro-Wilkův test normality pro hodnoty propustnosti u PANI 5, při postupném zahřívání.

Teplota [°C]	P-hodnota
Pokojová teplota	0.700
40	0.011
60	0.359
80	0.141
100	0.022

- Kruskal-Wallisův test,
- Nulová hypotéza $H_0 : x_{0,5}; a = x_{0,5}; b = x_{0,5}; n = x_{0,5}$,
- Alternativní hypotéza $H_a = \neg H_0$,
- p-hodnota < 0.001 ,
- **rozhodnutí:** Na hladině významnosti 5% zamítám nulovou hypotézu H_0 . Po provedeném Kruskal-Wallisově testu, lze říci, že rozdíly mezi procentuálními hodnotami propustnosti ve středových liniích, při postupném zahřívání jsou statisticky významné i pro tento vzorek č.5. Celkově lze vliv zahřívání považovat za statisticky významný.

Závěrem pro měření propustnosti při zahřívání lze říci, že teplotní zátěž má významný vliv na samotnou homogenitu PANI vrstvy. Očekáváno bylo spíše zvyšování propustnosti se zvyšující se teplotou a následná degradace PANI vrstvy. K tomuto jevu došlo až při vystavení Peltierových článků na extrémně vysokou teplotu 130°C. Poté vrstva začala po okrajích příkladně degradovat. Lze tedy říci, že Peltierovy články působí jinou tepelnou formou na vzorek, než například vyhřívání keramickým výhřevným tělískem, popřípadě měly vybrané PANI vrstvy dobrou tepelnou odolnost.

Lze předpokládat, že při postupném i dlouhodobém zahřívání se PANI vrstva vysušuje a následně zhoustne. Zahřívání má tedy dle naměřených výsledků větší vliv než chlazení.

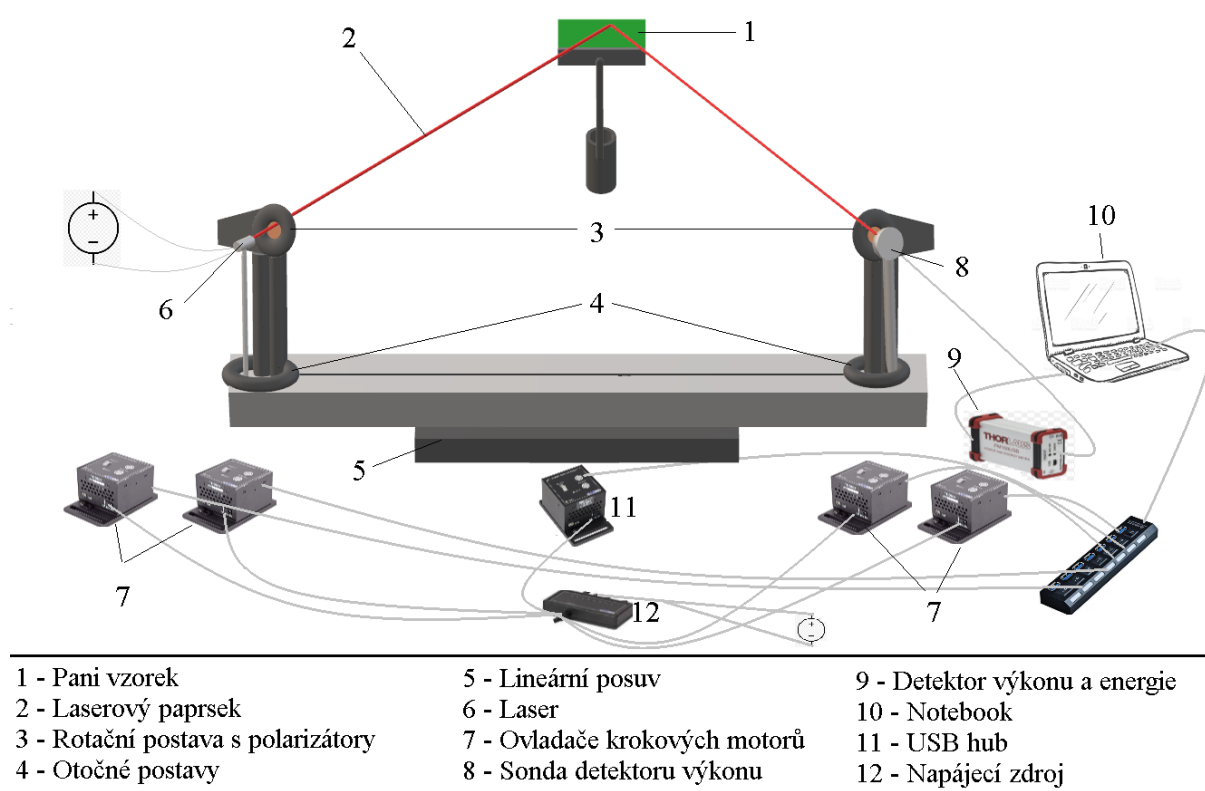
Jako nejsměrodatnější pro všechna měření propustnosti označuji prostřední neboli druhou linii, jelikož uprostřed byl vzorek vždy nejméně mechanicky poškozen. Toto tvrzení lze potvrdit vizuálním shlednutím výsledků prostředních linií, kdy odlišnost prostřední linie šla rozpoznat.

5.5 Měření odrazivosti PANI

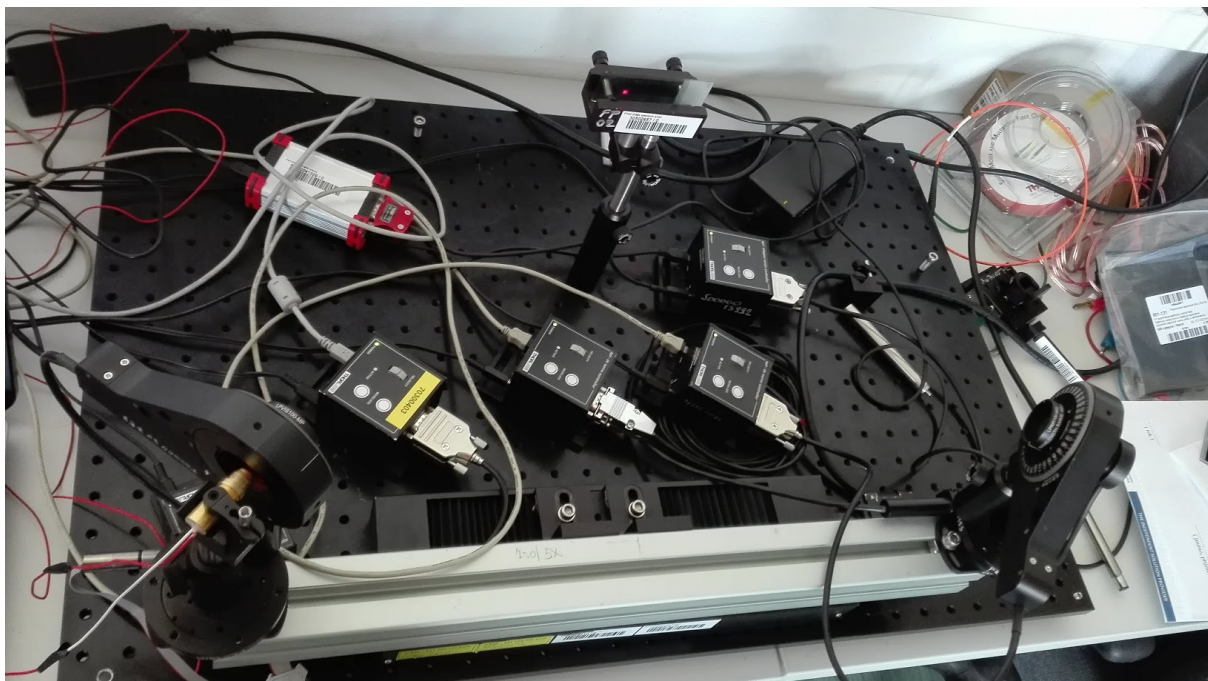
Hlavním cílem měření odrazivosti bylo ověřit zjištěné předpoklady změny výkonu při dopadu laserového paprsku na PANI vrstvu. Měření probíhalo na automatizovaném měřicím pracovišti. Postup sestavení měřicího pracoviště i jeho funkčního principu byl velmi podobný jako v diplomové práci [3]. Drobné rozdíly byly ovšem učiněny při sestavování měřicího pracoviště. Rovněž byl proveden zásah do původního softwaru z důvodu zjednodušení a optimalizace.

Komponenty měřicí soustavy:

- detektor výkonu a energie PM100USB + sonda S120C; 200–1100 nm; 50 mW,
- laser ML-SHW-650-05-D (vlnová délka 650 nm),
- 2x otočné podstavy CR1/M-Z6,
- 2x rotační podstava PRM1-Z8,
- 1x lineární posuv NRT150/M,
- 4x ovladač krokového motoru TDC001,
- 1x ovladač krokového motoru TST001,
- 2x lineární polarizátory LPVIS100-MP,
- usb hub,
- napájecí zdroj pro ovladače krokových motorů,
- držák pro vzorek FP02,
- pracovní notebook,
- Termostat SOLAC s.a. 230V 50 Hz, input power 2000W, pro zahřívání vzorku,
- software LabVIEW, APT Config či Kinesis, popřípadě software pro detekci výkonu,
- PANI vzorek.



Obrázek 5.52: Schéma pracoviště pro měření odrazivosti.



Obrázek 5.53: Měření odrazivosti.

Měřicí pracoviště bylo sestrojeno podle schématu 5.52 a jeho reálný vzhled lze vidět na obrázku 5.53.

Příprava měřicího zařízení spočívala v upevnění laseru a detektoru výkonu na rotační podstavu. Byl zvolen laser s vlnovou délkou 650 nm. Následně byl před laser a detektor umístěn na otočnou podstavu lineární polarizátor. Celá tato konstrukce byla upevněna na kolejnici a ta byla upevněna na lineárním posuvu NRT150/M. Poté bylo možné do držáku FP02 umístit ve vzdálenosti 240 mm příslušný PANI vzorek. Časová náročnost na jednoho měření je 65 minut pro změření celé linie jedné PANI vrstvy.

Princip měření spočíval v natočení laseru a detektoru přímo naproti sobě. Podstava s detektorem byla natočena na úhel 270° a podstava s laserem na úhel 90° . Na otočnou podstavu u laseru byl umístěn polarizátor. Nyní bylo nutné zjistit, v které polarizační rovině vykazuje laserový paprsek největší výkon. Otočnou podstavou bylo otáčeno o celých 360° do zjištění maximálního výkonu. V dalším kroku byl umístěn polarizátor i na otočnou podstavu před detektor výkonu. Nyní byla celá souprava připravena na započítí samotného měření odrazivosti na PANI vzorku.

Po zahájení měření se otočné podstavy natočily na zadaný úhel, V našem případě šlo konkrétně o $45,5^\circ$. Vzorek byl upevněn směrem k měřicí soustavě tak, aby vyzařující paprsek dopadal přímo na PANI vrstvu. Pokud bylo potřeba, jemnou ruční manipulací s držákem FP02 byl zacílen dopad laserového paprsku z příslušného vzorku přímo do středu detektoru výkonu.

Nyní bylo otáčeno na otočné podstavě s polarizátorem u detektoru s krokem 5° a byl získán a zapsán největší zaznamenaný výkon odrazu v daném úhlu dopadu a rovněž nejvyšší výkon v dané polarizační rovině. Lineární posuv NRT150/M pohyboval s celou konstrukcí po celé délce PANI vrstvy s nastaveným krokem. Pro proměření celého vzorku je vhodný krok 3 mm. Tímto postupem bylo zaznamenáno 13 - 14 nejvyšších hodnot výkonu na celém rozsahu PANI vrstvy.

Příprava softwarové části byla velice podobná jako při měření propustnosti. Opět bylo nutné v programu APT Configuration Utility přiřadit ovladačům kokových motorů dané podstavy. Nyní bylo 5 motorů. Po přiřazení je nutné program ukončit. Nyní bylo možné spustit program v LabVIEW. Po spuštění je potřebné opět vyplnit čísla jednotlivých krokových motorků v programu APT config nebo Kinesis.

Grafický průvodce programů SafibraDAS 2.0, APT config a LabVIEW je k nalezení v příloze práce.

Podrobnější popis, jak program v LabVIEW funguje je k nalezení v následující kapitole 5.5.1.

5.5.1 Popis použitého programu pro měření odrazivosti

Pro účely této práce byl oproti [3] program pro měření odrazivosti modifikován. Původně byl program naprogramován s dvěma lineárními posuvy, které umožňovaly měnit úhel dopadu. V našem případě byl využit pouze jeden lineární posuv. Tato změna byla vytvořena z důvodu zjednodušení měřicího pracoviště, možnosti více souběžných měření najednou a fyzického zjednodušení.

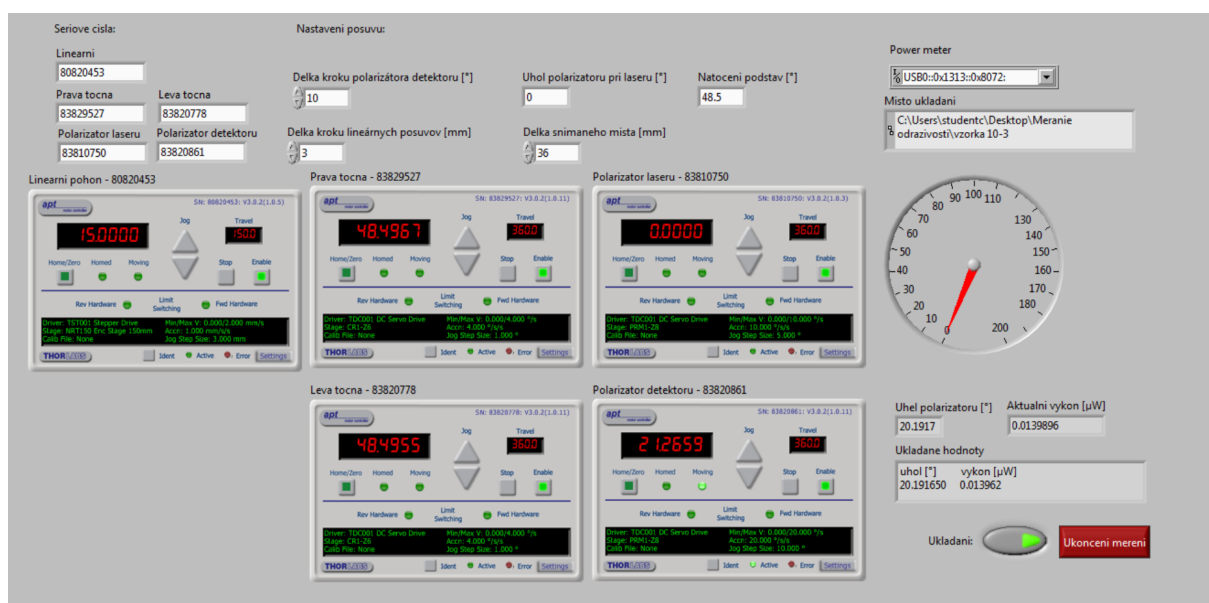
Úvodní obrazovku lze vidět na obrázku 5.54. Jediná změna oproti původní verzi je odebrání jednoho ActiveX bloku pro lineární posuv. Zachován zůstal tedy jeden lineární posuv, proto je ActiveX bloků jen 5. V panelu lze opět vidět pole na vypsání sériových čísel motorků, které je třeba zadat před samotným spuštěním. Uživatel si může nastavit délku kroku polarizátoru u detektoru výkonu, rovněž zvolit o kolik mm se má s každým krokem posunout lineární posuv. Pole natočení podstavy umožní uživateli nastavit obě podstavy na zadaný úhel. Úhel $48,5^\circ$ znamená v případě měřicího pracoviště v laboratoři přímé natočení laserového paprsku na PANI vrstvu v horní části vzorku. Poslední pole umožní uživateli zvolit délku snímaného místa. Pro celý rozsah vzorku je ideální délka 36 mm. V neposlední řadě lze v programu real-time sledovat hodnotu zachyceného výkonu společně se zapisováním do souboru.

Samotné blokové schéma je velice rozsáhlé. První část slouží k inicializaci čísel motorů, měřiče výkonů a konfiguraci rychlosti posuvu. Následně byl nakonfigurován pohyb motoru a vytvoření souboru pro ukládání. V další části probíhá natočení podstav na zadaný úhel. Poslední část blokového schématu, řeší posun úhlu polarizátoru po celém rozsahu 360° v jednom směru a následně nazpátek. Rovněž je zde řešeno samotné zapisování do souboru, převod výkonu na μW a následně alokace místa ukládání. Poslední blok řeší návrat motorů do jejich *home* pozice. Do

programu je navíc implementována funkce zpětného otáčení polarizátoru, aby se měřicí kabeláž detektoru výkonu nenamotávala na otočnou podstavu.

Zásadní úpravy spočívaly, oproti původnímu programu s dvěma lineárními posuvy, v celkovém zjednodušení programu. V původním programu se nastavení úhlu vypočítávalo přes funkci arctang. Přibližováním posuvů nastávala změna vzdálenosti laseru od středu, a tím se každý krok musel odpočítat, následně probíhal převod vzdálenosti a konverze radiánu na úhly. Tyto kroky jsou v tomto softwaru odstraněny a program byl zjednodušen přímým nastavením úhlu podstav podle potřeby obsluhujícího uživatele.

Kvůli velikosti příslušných blokových schémat jsou tato schémata dostupná v příloze práce.



Obrázek 5.54: Úvodní obrazovka pro měření odrazivosti.

5.5.2 Měření odrazivosti v čase

Po přípravě příslušného vzorku a vložení do držáku mohlo začít měření. V jeho průběhu se hodnoty ukládaly do textového souboru. Pro každý změřený bod byly zaznamenány dvě hodnoty, a to nejvyšší hodnota výkonu společně s příslušným úhlem v dané polarizační rovině. U prvního PANI vzorku byla zkrácena měřicí vzdálenost ze 3 mm na 2 mm v důsledku nalomení u spodní části. Bylo tedy zachováno změření celé PANI vrstvy.

Všechna měření pro zpřesnění výsledků probíhala ve čtyřech sériích. Jak vypadá průběh naměřeného výkonu lze zhlédnout na obrázku 5.55. Zásadním předpokladem bylo postupné zvyšování výkonu. Tento předpoklad by měl platit, protože z hlediska procesu výroby se hrubší

Tabulka 5.20: Přehledová tabulka polynomicke regrese pro graf 5.56.

PANI vzorek	Funkce polynomicke regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
PANI 1	$y = 0,0024x^3 - 0,1025x^2 + 1,7745x + 34,555$	0,5374
PANI 2	$y = -0,3514x^3 + 7,9849x^2 - 42,584x + 114,53$	0,666
PANI 3	$y = 0,1263x^3 - 2,5639x^2 + 15,441x + 39,255$	0,6713
PANI 4	$y = 0,0161x^3 - 0,3738x^2 + 2,29225x + 40,126$	0,0959
PANI 5	$y = 0,2285x^3 - 3,7028x^2 + 15,674x + 41,63$	0,9656

vrstva polyanilinu nachází ve spodní části vzorku. Proto by na hrubší vrstvě měl být samotný odraz silnější. Tento předpoklad byl u většiny měření splněn a potvrzen.

Pro další porovnání byla vybrána totožná série, ovšem je zde zaznamenán průběh všech pěti PANI vzorků (viz obrázek 5.56). Postupného vzrůstu výkonu si lze všimnout téměř na všech PANI vzorcích. U PANI 2 lze vidět, že ke konci dochází k zajímavému nárůstu a následně poklesu výkonu. PANI 2 měla při všech sériích měření ve od středové části ke spodní, výrazně vyšší výkony, proto lze říci, že tloušťka PANI vrstvy je u tohoto vzorku vyšší. I při porovnání s propustností měla PANI 2 převážně menší hodnoty propustnosti, proto byl výkon vyšší.

Poslední porovnání je ukázka grafického výstupu pro všechny naměřené série (viz obrázek 5.57). Z grafu lze na první pohled vidět, že první, třetí a čtvrtá série má téměř identické průběhy. Liší se druhá série. Toto mohlo být způsobeno umístěním vzorku v odlišné poloze do držáku, byla tedy zřejmě měřená lehce odlišná linie, která vykazuje vyšší výkony.

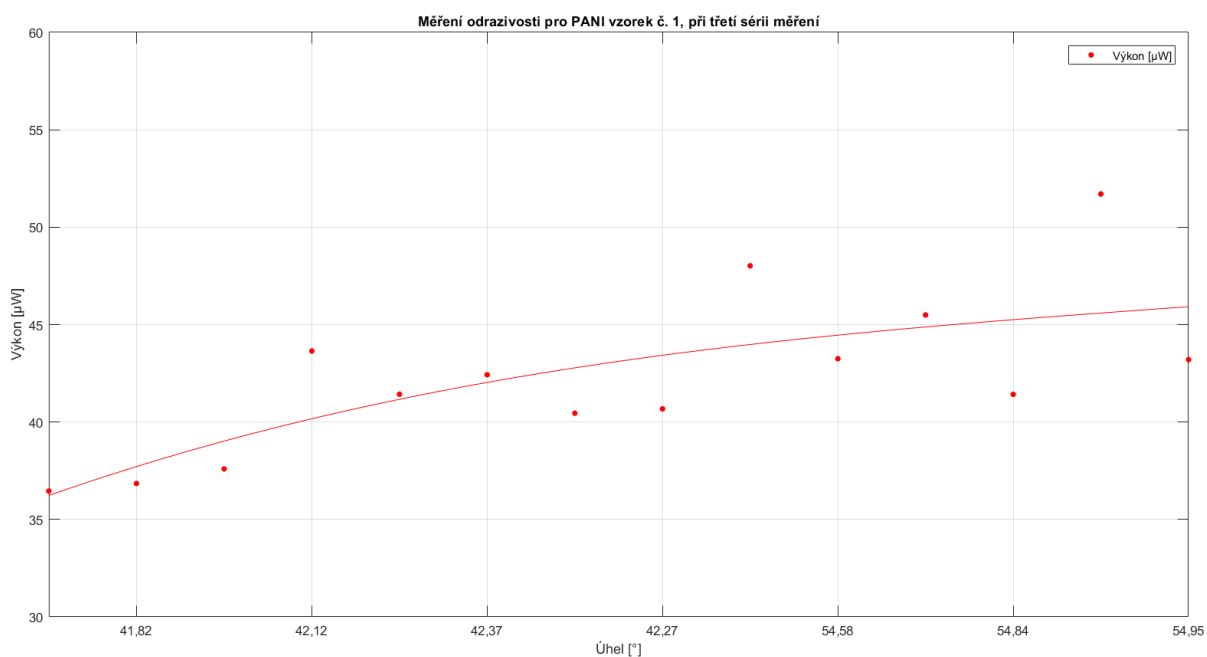
Jako statistická průprava pro měření odrazivosti byla použita polynomicke regrese třetího řádu. Příslušné výsledky lze zhlédnout na obrázcích 5.20 a 5.21.

Příslušné tabulky explorační analýzy lze zhlédnout 5.22 a 5.23. Nelze si nevšimnout vysokých hodnot rozptylů u druhého PANI vzorku, případně druhé série měření. Tyto vysoké hodnoty se zde nachází z důvodu velkého rozpětí hodnot výkonu. Samotný výsledek lze pozorovat jak na grafech s polynomickou regresí, tak na grafech box-plot.

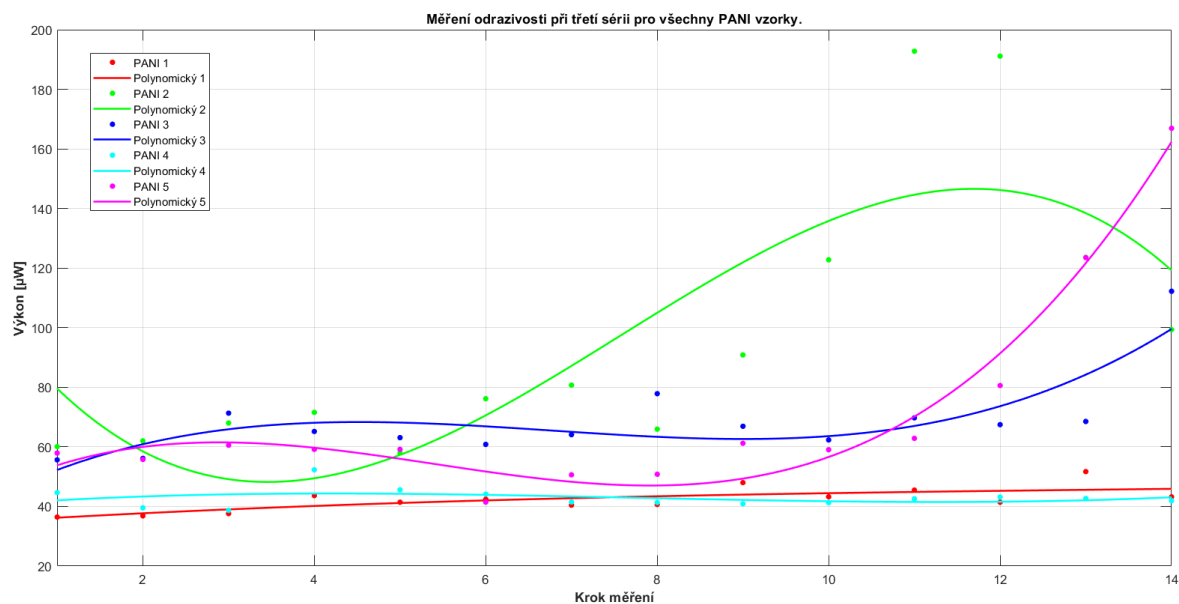
Testování hypotéz nebylo použito, jelikož na první pohled lze z grafických výsledků vidět, že mezi výkony jednotlivých PANI vrstev jsou významné rozdíly.

Grafy box-plot lze vidět na obrázku 5.58 a 5.59. Z výsledků lze již na první pohled vidět, že naměřené výkony druhého PANI vzorku jsou opravdu vysoké, stejně vysoké hodnoty pro odlišný vzorek byly při druhé sérii měření. PANI 2 vykazoval jak při měření odporu nízké hodnoty, tak při měření propustnosti dobrou homogenitu PANI vrstvy. Vysoké výkon této vrstvy lze spojit s větší hrubostí PANI vrstvy, případně dobrou homogenitou.

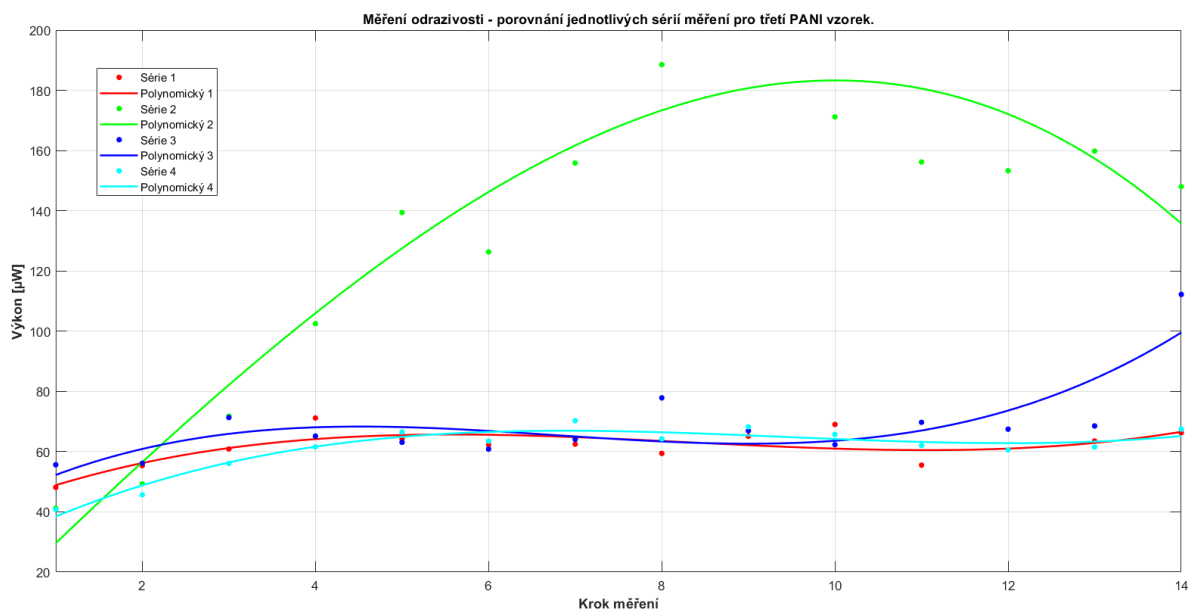
Po zhodnocení všech naměřených výsledků lze říci, že výsledky splnily předpoklady a to postupný nárůst výkonu. Výkon převážně vzrůstal při postupu ke spodní části PANI vrstvy. Vzhledem k tomuto zjištění (viz graf 5.57 či 5.58) doporučuji po celou dobu měření odrazivosti, příslušný vzorek vkládat do držáku tak, aby byla měřena vždy stejná část. Tento postupný



Obrázek 5.55: Graf naměřeného výkonu na PANI vzorek č.1 při třetí sérii měření. Datum měření 5.4.2018.



Obrázek 5.56: Graf třetí série měření pro všechny PANI vzorky. Datum měření 5.4.2018.



Obrázek 5.57: Graf pro porovnání všech naměřených sérií pro PANI vzorek č.3.

Tabulka 5.21: Přehledová tabulka polynomické regresní rovnice pro graf 5.57.

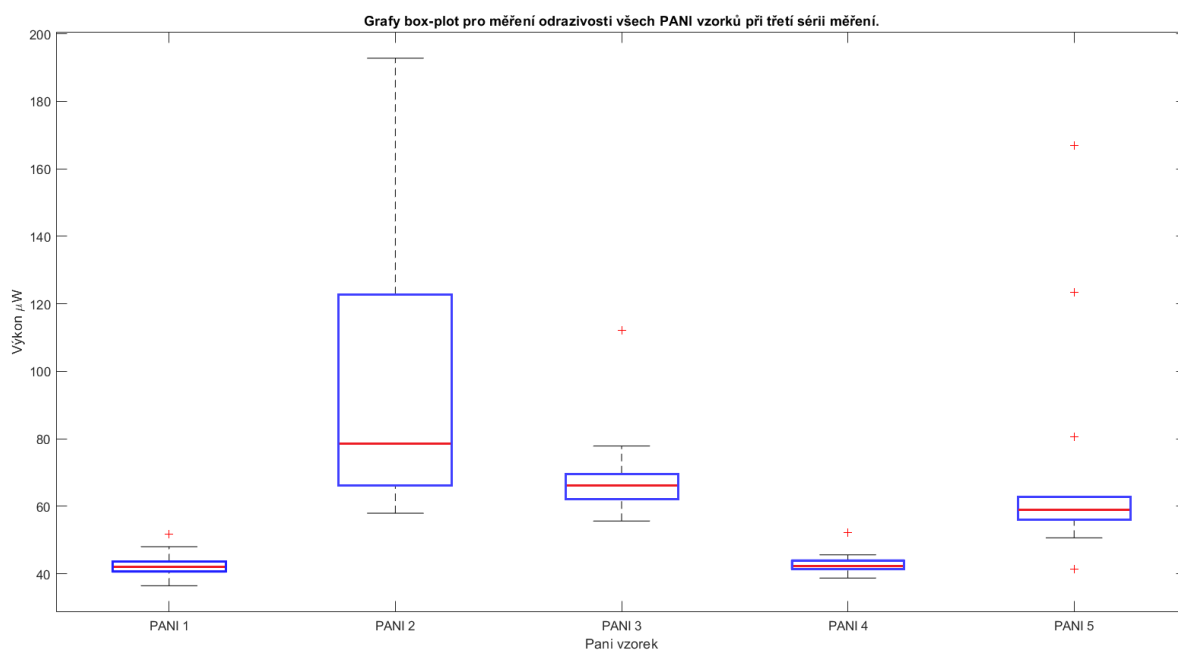
Série měření	Funkce polynomické regrese	Hodnota spolehlivosti R^2
První	$y = 0,0629x^3 - 1,5689x^2 + 11,629x + 38,728$	0,5957
Druhá	$y = -0,083x^3 - 0,1517x^2 + 27,958x + 1,8913$	0,8701
Třetí	$y = 0,1263x^3 - 2,5639x^2 + 15,441x + 39,255$	0,6713
Čtvrtá	$y = 0,0609x^3 - 1,7251x^2 + 15,074x + 25,049$	0,9256

Tabulka 5.22: Explorační analýza pro měření odrazivosti u všech PANI při třetí sérii.

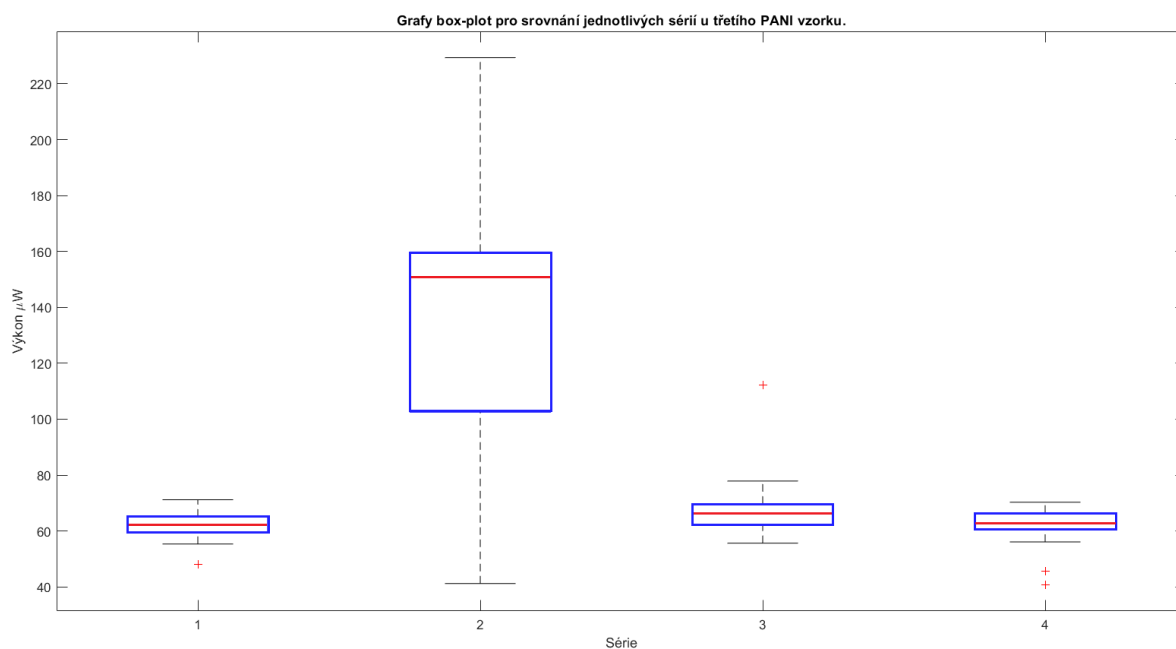
PANI vzorek	Průměr	Rozptyl	Směr. odchylka	Medián	Minimum	Maximum
1	42.33	17.58	4.19	41.93	36.46	51.71
2	97.35	2054.68	45.33	78.44	57.95	192.78
3	68.67	191.28	13.83	66.05	55.64	112.23
4	42.88	10.86	3.30	42.25	38.72	52.30
5	70.69	1141.60	33.79	59.18	41.46	166.92

Tabulka 5.23: Explorační analýza pro měření odrazivosti u PANI 3, pro všechny série.

Série měření	Průměr	Rozptyl	Směr. odchylka	Medián	Minimum	Maximum
1	61.72	35.17	5.93	62.38	48.14	71.19
2	135.20	2796.51	52.88	150.67	41.21	229.31
3	68.67	191.28	13.83	66.05	55.64	112.23
4	61.02	70.28	8.41	62.77	40.79	70.28



Obrázek 5.58: Graf box-plot pro všechny PANI vzorky při třetí sérii měření odrazivosti.



Obrázek 5.59: Graf box-plot pro všechny naměřené série odrazivosti u PANI 3

vzrůst výkonu byl očekáván, v závislosti na speciálním procesu nanášení PANI na laboratorní vzorek, kdy nejhrubší vrstva je u spodní části vzorku.

5.5.3 Měření odrazivosti při zatížení teplem

Měření odrazivosti při zatížení teplem bylo realizováno kontinuálním zahříváním na teplotu 70°C. První pokus spočíval v zahřívání vzorku, stejně jako u odporu stolní lampou, ovšem tento způsob nebylo možné použít z důvodu ovlivňování sondy detektoru výkonu. Výkon ovlivňovalo světlo vyzařované ze samotné stolní lampy, proto byl na ohřev použit Termostat SOLAC. Samotné pracoviště si lze prohlédnout na obrázku 5.60.

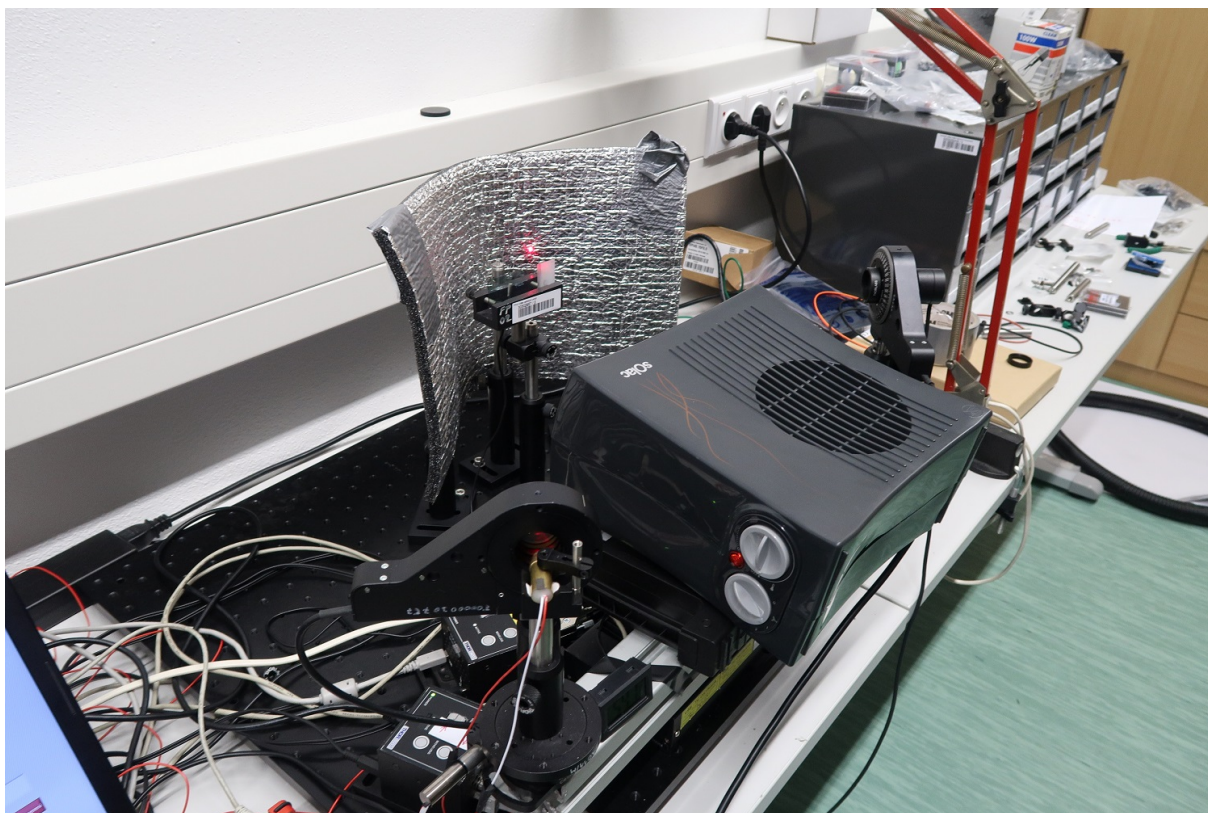
Výsledky byly rovnou doplněny na porovnání s vybranou pokojovou teplotou ze třetí série měření. Na obrázku 5.61 lze vidět, že s nahříváním vzrůstá výkon na PANI vzorci. Stejný výsledek lze pozorovat na odlišném vzorku PANI 3, viz 5.62.

Další pohled na rozdíl nabízí graf box-plot (viz 5.63). Rozdíly mezi pokojovou teplotou a zahříváním lze zřetelně vidět. Explorační analýzu lze zhlédnout v tabulce 5.25 Testování hypotéz nebylo vzhledem k zřetelnému vlivu použito. Testování normality lze vidět v tabulce 5.26. Pouze u PANI 3, pokojové teploty zamítám normalitu, díky nízké p-hodnotě. U ostatních způsobů měření normalitu nelze zamítnout.

U tohoto porovnávacího měření byla aplikovaná metoda intervalových odhadů. Při splnění normality jsou porovnávány střední hodnoty výkonu, při nesplnění normality mediány výkonu. Intervalové odhady lze vidět níže:

- S 95% spolehlivostí lze říci, že pro pokojovou teplotu u PANI 1, se nachází střední hodnota výkonu v intervalu 39.631 μW až 44.895 μW .
- S 95% spolehlivostí lze říci, že pro zahřívání u PANI 1, se nachází střední hodnota výkonu v intervalu 57.457 μW až 69.699 μW .
- S 95% spolehlivostí lze říci, že pro pokojovou teplotu u PANI 3, se nachází medián výkonu v intervalu 62.335 μW až 69.725 μW .
- S 95% spolehlivostí lze říci, že pro zahřívání u PANI 3, se nachází střední hodnota výkonu v intervalu 75.219 μW až 98.696 μW .

Prvotní předpoklad byl, že s působením zvýšené teploty na vzorek bude vrstva degradovat, propustnost se bude zvyšovat a tudíž bude navázaný výkon odrazivosti klesat. V tomto případě se tak nestalo, tento jev lze pravděpodobně přisoudit tomu, že všech pět PANI vzorků, které byly dispozici mají relativně dobré odolnosti vůči teplotě, či byly po celou dobu výzkumu neustále vystavovány různým teplotním změnám. Při zahřívání pravděpodobně dojde k vysušení a následně PANI vrstva zhoustne, proto je navázaný výkon při působení zvýšené teploty vyšší. Výsledky



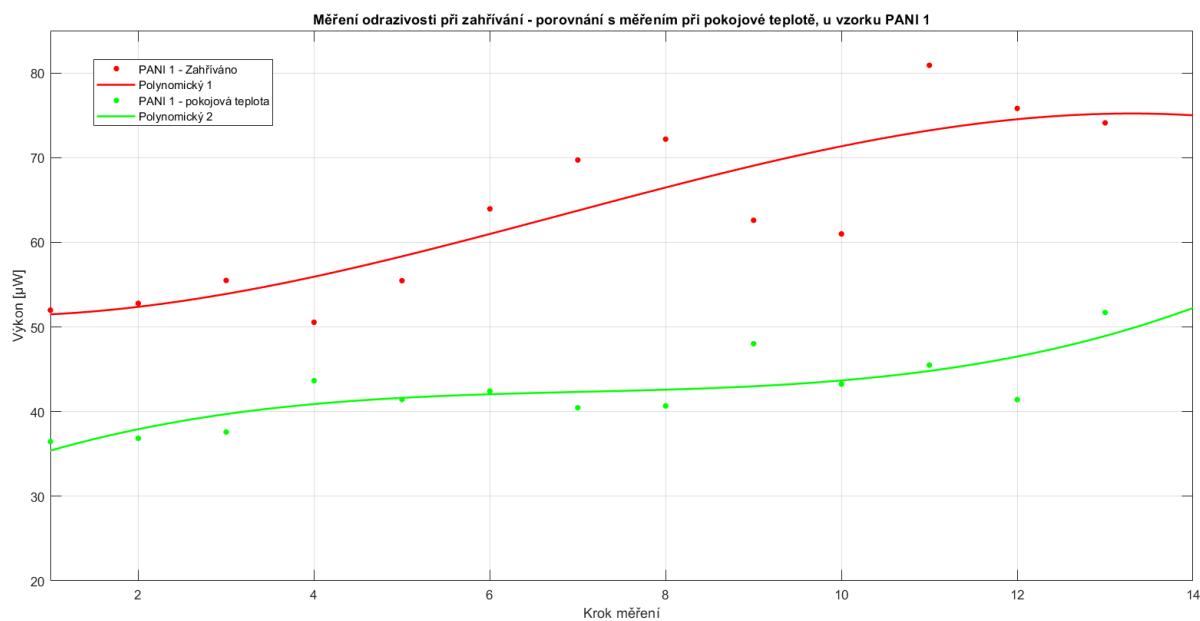
Obrázek 5.60: Měření odrazivosti při zahřívání PANI.

Tabulka 5.24: Přehledová tabulka polynomicke regrese rovnice pro graf 5.61 a 5.62

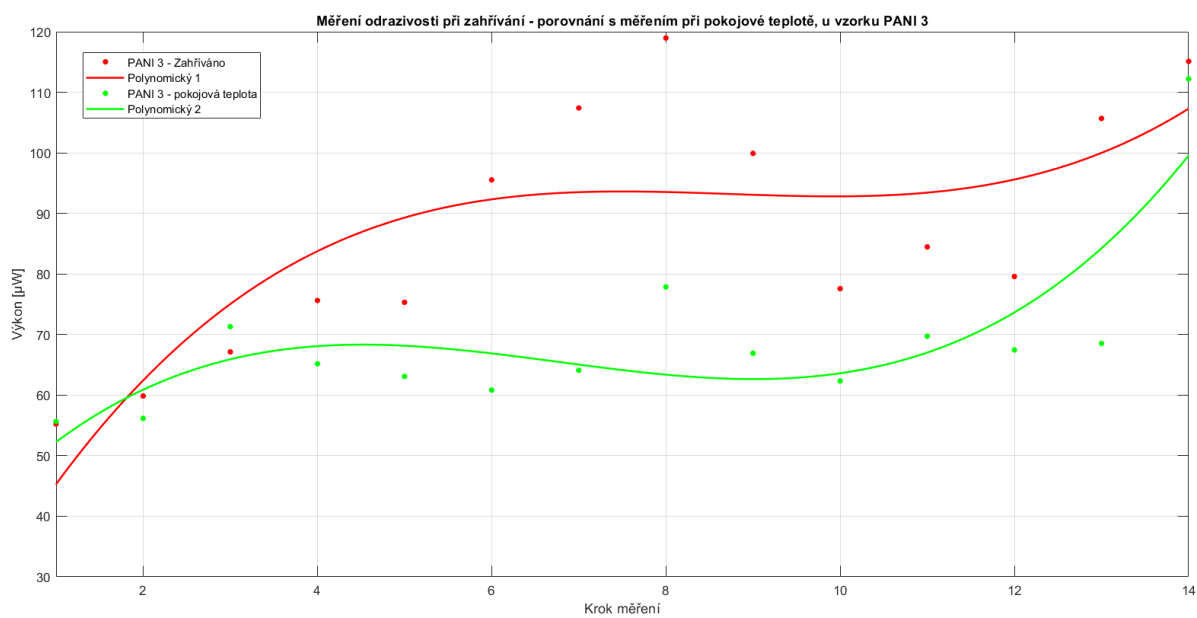
Vzorek + Teplota	Funkce polynomicke regrese	Hodnota R^2
PANI 1 + Pokojová	$y = 0,0246x^3 - 0,5203x^2 + 3,9172x + 31,973$	0,6435
PANI 1 + Zahřívání	$y = -0,022x^3 + 0,4511x^2 - 0,3124x + 51,372$	0,7337
PANI 3 + Pokojová	$y = 0,1263x^3 - 2,5639x^2 + 15,441x + 39,255$	0,6713
PANI 3 + Zahřívání	$y = 0,113x^3 - 2,9527x^2 + 25,219x + 22,898$	0,6298

Tabulka 5.25: Explorační analýza pro měření odrazivosti, při porovnání mezi pokojovou teplotou a zahříváním

Vzorek + Teplota	Průměr	Rozptyl	Směr. odchylka	Medián	Minimum	Maximum
PANI 1 + 21°C	42.26	18.98	4.36	41.43	36.46	51.71
PANI 1 + 75°C	63.58	102.61	10.13	62.59	50.55	80.89
PANI 3 + 21°C	68.69	191.28	13.83	66.05	55.64	112.23
PANI 3 + 75°C	86.96	413.33	20.33	82.03	55.23	118.97



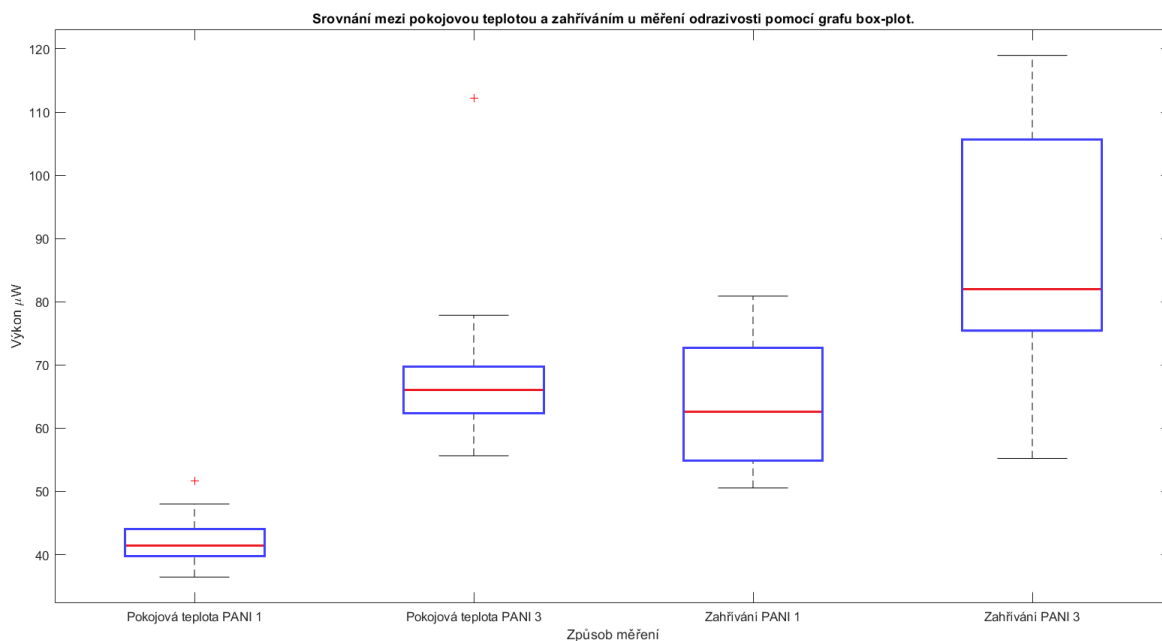
Obrázek 5.61: Graf pro měření odrazivosti, při zahřívání PANI vzorku č.1. Datum měření 11.04.2018.



Obrázek 5.62: Graf pro měření odrazivosti, při zahřívání PANI vzorku č.3. Datum měření 11.04.2018.

Tabulka 5.26: Shapiro-Wilkův test normality pro hodnoty odrazivosti, při porovnání zahřívání a chlazení.

Vzorek + Způsob	P-hodnota
PANI 1 + pokojová teplota	0.532
PANI 1 + zahřívání	0.375
PANI 3 + pokojová teplota	menší než 0.001
PANI 3 + zahřívání	0.630



Obrázek 5.63: Srovnání mezi pokojovou teplotou a zahříváním u měření odrazivosti pomocí grafu box-plot.

odrazivosti potvrzují výsledky propustnosti. Jelikož se při zahřívání propustnost snižovala, měl být detekovaný výkon při zahřívání vyšší, což se vyplnilo.

Bylo zjištěno, že mezi všemi provedenými měřeními existuje jistá závislost. V případě nízkého odporu PANI vrstvy vykazuje propustnost nižší hodnoty a následně odrazivost vyšší. V případě naměření vyšších hodnot odporů je propustnost vzorku vyšší a navázaný výkon při odrazivosti nižší.

6 Závěr

Tato práce se zabývá měřením optických vlastností polyanilových vzorků při působení různých teplotních zátěží. Měření probíhalo jak za pokojové teploty, tak za různých experimentálních podmínek při změně teplot. Sestrojené měřicí zařízení pro reálnou simulaci teplot umožňovalo dosáhnout za běžných podmínek teplotního rozsahu od -10°C až po $+100^{\circ}\text{C}$. K zjednodušení a zefektivnění samotného procesu měření byla sestrojena automatizovaná měřicí pracoviště. Samotné výsledky byly následně graficky a statisticky zpracovány.

V první části práce je popsána teorie zabývající se luminofory, především je poukázáno na význačný jev - luminiscenci, díky které se luminofory používají v širokém spektru různých odvětví. Další kapitoly se zabývají polymery a následně vodivým polymerem zvaným polyanilin. Polymery jsou chemické látky, které mají významné vlastnosti. Od ostatních materiálů se odlišují především řetězcovou strukturou. Polymery lze rozdělit na elastomery a plasty. Elastomery jsou vysoce elastické polymery, kdežto plasty jsou za běžných podmínek tvrdé a vnější namáhání způsobuje deformace převážně nevratného charakteru. Polymery jsou obecně známý jako izolanty, mající dobré mechanické vlastnosti. Existují ovšem i vodivé polymery. Jedním z vodivých polymerů je polyanilin, který je pravděpodobně jedním z nejstarších. Má velice dobrou reverzibilitu, vysokou stabilitu životního prostředí, není náročný na výrobu a je cenově dostupný. Nejčastější studovaná forma je v tenké vrstvě nanesena na různých materiálech. Schopnost vést elektrický proud je dána protonací samotného polyanilinu. Jeho výroba spočívá v oxidaci anilinu a může se vyskytovat v mnoha různých formách jako granule, nanovlákná atd. Poslední část popisuje v teoretické rovině měřitelné elektrické a optické vlastnosti PANI. Představeny jsou zde elektrická vodivost, optická propustnost, odrazivost a obecně optické vlastnosti PANI. Tyto vlastnosti byly v praktické části zkoumány.

V praktické části jsou nejprve obecně popsány laboratorní vzorky, na kterých je nanesena vrstva polyanilinu, následně je popsána příprava samotných vzorků. Tyto vzorky poskytl Centrum Nanotechnologií a Katedra chemie na VŠB-TUO. Následuje představení jednotlivých měření a použitých statistických metod pro vyhodnocení. Další část se zabývá sestrojeným měřicím zařízením pro reálnou simulaci teplot, v tomto zařízení jsou umístěny Peltierovy články, které umožňují regulovat teplotu v daném rozsahu. Do doby, než bylo sestrojeno toto zařízení, probíhala měření při pokojové teplotě. Následně bylo možné vložit vzorek s vrstvou PANI do zařízení a reálně simulovat různé teplotní zátěže.

Následující tři kapitoly v praktické části popisují jednotlivá měření, která byla prováděna společně s prezentací výsledků.

První měření bylo měření elektrického odporu na PANI vrstvě. Toto měření započalo jako první od 1.12.2017. Sledovány byly změny odporu v čase, při chlazení a nakonec byly dva vybrané vzorky zahráty. Teoretický předpoklad pro toto měření byl, že s postupem času bude hodnota

odporu vzrůstat v důsledku působení vnějších vlivů na samotnou vrstvu, jako například vlhkost, světlo nebo drobné změny teplot. Samotné výsledky tuto teorii potvrdily. U vzorků, které byly více používány, byl nárůst elektrického odporu vidět zřetelně, u některých vzorků byl pozorovatelný vzrůst odporu menší. Další fáze znamenala monitorování vlivu teploty při postupném snižování teploty. Předpoklad zde nebylo možné stanovit, jelikož není s jistotou známé chování PANI při aplikaci chladivé zátěže do teploty -10°C . Při aplikování chladicí zátěže na všech vzorcích, bylo zjištěno drobné vzrůstání odporu. Statistické zpracování neoznačilo tento drobný růst za významný, ovšem na grafických znázorněních jej pozorovat lze. Tento drobný narůstající trend byl pozorovatelný u všech měření při aktivním chlazení. V závěru byly dva vybrané vzorky vystaveny zahřívání při teplotě 55°C . Předpoklad bylo postupné zvyšování odporu, a to bylo potvrzeno. S postupným zahříváním PANI vrstvy se zvyšoval odpor, a to několikanásobně více než při chlazení. Měření byla prováděna v několika různých kombinacích uchycení měřících kontaktů na PANI vrstvě. Za zásadní nevýhodu považují nemožnost umístit měřící kontakty sond vždy na stejných místech vzorku, tedy zachování stejné vzdálenosti měřících bodů. Tím mohlo docházet k drobnému zkreslování výsledků, protože nebylo možné měřit pokaždé absolutně ve stejném bodě. Dalším zjištěním bylo postupné mechanické poškozování PANI vrstvy v bodech, kde byly přiloženy měřící kontakty i přes ochrannou elektrovodivou pryž. Závěrem lze tedy říci, že PANI vrstva přirozeně degraduje v čase, a proto dochází k postupnému narůstání odporu. Při aplikaci chlazení byl zjištěn malý vzrůst odporu na všech vzorcích, při zahřívání došlo k velkému vzrůstu odporu na vybraných vzorcích.

Druhé měření se zabývalo optickou propustností. Zkoumána byla homogenita PANI a její změny při časové a teplotní zátěži. Měřicí pracoviště bylo automatizované jak pro měření v čase, tak pro měření v měřícím zařízení pro reálnou simulaci teplot. Ovládané bylo programem vytvořeným v LabVIEW. Výstupem měření byla procentuální hodnota propustnosti. Tímto měřením bylo možné zjistit tloušťku vrstvy, její homogenitu, popřípadě drobné mechanické poškození na samotné PANI vrstvě. Měření probíhalo vždy ve třech liniích na samotném vzorku. Výsledky potvrdily ve většině případů závislost na měření odporu. S postupujícím časem díky přirozené degradaci PANI vrstvy hodnoty propustnosti stoupaly, a to v závislosti na tloušťce PANI více nebo méně znatelně. Na PANI vrstvě, kde byly naměřeny vyšší hodnoty odporu, byla propustnost znatelně zvýšená. Při nižších hodnotách odporu byla propustnost menší. Nové poznatky přineslo vystavení PANI vzorků různým teplotním zátěžím. Při postupném snižování teploty se propustnost lehce snižovala. Tyto změny byly znatelné a statistické zpracování je označilo za významné. U zahřívání byl rozdíl mnohonásobně zřetelnější. Při postupném zvyšování teploty u dvou vybraných vzorků docházelo k velkým změnám na homogenitě PANI. Propustnost se převážně snižovala. Předpokladem bylo, že s postupně se zvyšující teplotou a dlouhodobým zahříváním, dojde k rozsáhlé až kompletní degradaci PANI a tím i ke zvýšení propustnosti. Proč nedošlo k tomuto jevu, lze vysvětlit pravděpodobně vysušením PANI vrstvy a následným zhoust-

nutím. Svou váhu má zřejmě i použitý způsob zahřívání, a to pomocí Peltierových článků. Až při experimentu, kdy byl vzorek vystaven teplotě 130°C, začala PANI vrstva na okrajích silně degradovat. Tento jev prokázal, že Peltierovy články nemusely zahřívát PANI vrstvu stejnou teplotou po celém rozsahu vzorku. Za hlavní nevýhodu lze považovat vnější atmosférické vlivy při měření u nízkých teplot. PANI vzorek se při některých měřeních orosil a následně zmrzl. Měření propustnosti bylo tedy především pro okrajové měřené linie zkreslené. Závěrem lze říci, že při měření propustnosti v čase PANI vrstva přirozeně degraduje a hodnoty propustnosti narůstají. Měření při různých teplotních zátěžích v zařízení s Peltierovými články přinesly nové poznatky o chování PANI.

Třetí měření se zabývalo odrazivostí. Pracoviště bylo automatizované a nenáročné na obsluhu. Ovládané bylo programem vytvořeným v LabVIEW. Hlavním cílem měření bylo ověřit předpoklad změny výkonu při různém dopadu laserového paprsku na PANI vrstvu. Toto měření probíhalo při pokojové teplotě a při zahřívání PANI vzorku na teplotu 70°C. Chlazení u tohoto měření nebylo aplikováno vzhledem ke konstrukčním limitům měřicího zařízení. PANI vrstva byla proměřena přibližně ve čtrnácti bodech po celém rozsahu. Předpoklad postupné změny výkonu byl dosažen jak při pokojové teplotě, tak při zahřívání. I zde lze poukázat na závislost mezi měřením odporu a propustnosti. Stabilnější PANI vzorky měly vyšší hodnoty výkonu. Další zjištění bylo postupné zvyšování výkonu směrem k dolní části PANI vrstvy. Tento předpoklad potvrzuje výrobní proces PANI, kdy je v dolní části hrubost nanesené PANI vrstvy větší. Při zahřívání docházelo k vzrůstu výkonu. Mezi zahříváním u měření propustnosti a zahříváním u odrazivosti lze vytvořit závislost. U měření propustnosti bylo zjištěno, že s postupným zahříváním PANI vrstva u vybraných vzorků houstne a snižuje propustnost. Pokud se propustnost při zahřívání snižuje, navázány výkon by měl stoupat, což bylo měřením odrazivosti při zahřívání potvrzeno.

Za hlavní přínos práce lze označit zjištění nových poznatků o chování PANI vrstev jak při stárnutí v čase, tak při různých teplotních zátěžích. Zvláště experimentální část s chlazením PANI vzorků lze označit za velmi přínosnou. Dle výsledků této diplomové práce lze říci, že s postupujícím časem PANI vrstva degraduje ať už přirozeně, či díky zásahu člověka. Jeden ze zásadních vlivů na PANI vrstvu představuje teplota. Nízká teplota má menší vliv než teplota zvýšená, kde je vliv několikanásobně větší. Pro další výzkum bych doporučoval zaměřit se při měření odporu na zjištění způsobu, jak zamezit mechanickému poškození PANI vrstvy díky přímému kontaktu měřících sond a také možnost měřit příslušný vzorek po celou dobu ve stejném bodě. Pro měření propustnosti doporučuji implementovat možnost sběru dat přímo do programu v LabVIEW a ušetřit tak časovou náročnost na obsluhu a přípravu. Zlepšit výsledky měření propustnosti by bylo možné přidáním více měřených linií, a to po celém rozsahu vzorku. Také je nutné vyřešit nahodilé namrzání PANI vrstvy při chlazení. Pro měření odrazivosti se nabízí přidání posuvu, který by příslušný vzorek zvyšoval nebo snižoval, a tím by mohl být měřen

výkon i v horní nebo spodní části vzorku, podobně jako u propustnosti. Také bych doporučil zvýšit rychlosti jednotlivých motorizovaných posuvů pro současnou časovou náročnost. Rovněž je důležité zjistit, jak významně se liší zahřívání pomocí Peltierových článků v porovnání s jiným způsobem (lampa, keramické výhřevné tělísko, ventilátor).

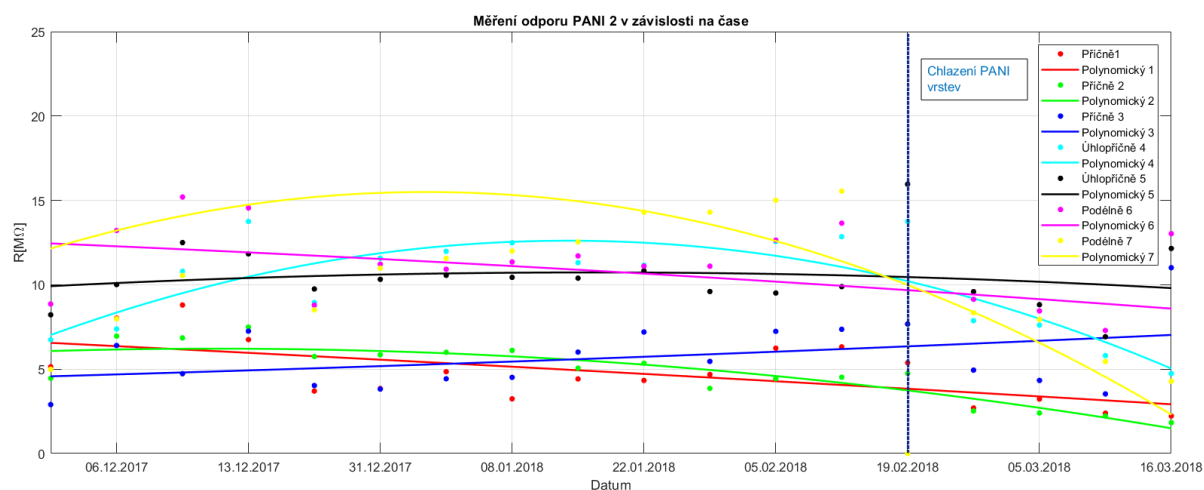
Jako závěrečné doporučení pro budoucí výzkum navrhuji vytvořit si skupiny PANI vzorků. Jedna skupina by byla sledována v čase, další skupina by byla použita pouze na chlazení a poslední na zahřívání. Případná dodatečná skupina by mohla sledovat chování při působení všech vlivů současně. Tímto by teoreticky mohlo dojít k zlepšení výsledků, jelikož by výzkum probíhal samostatně a příslušné PANI vzorky by se nemíchaly a neprocházely odlišnými teplotními extrémy v čase.

Literatura

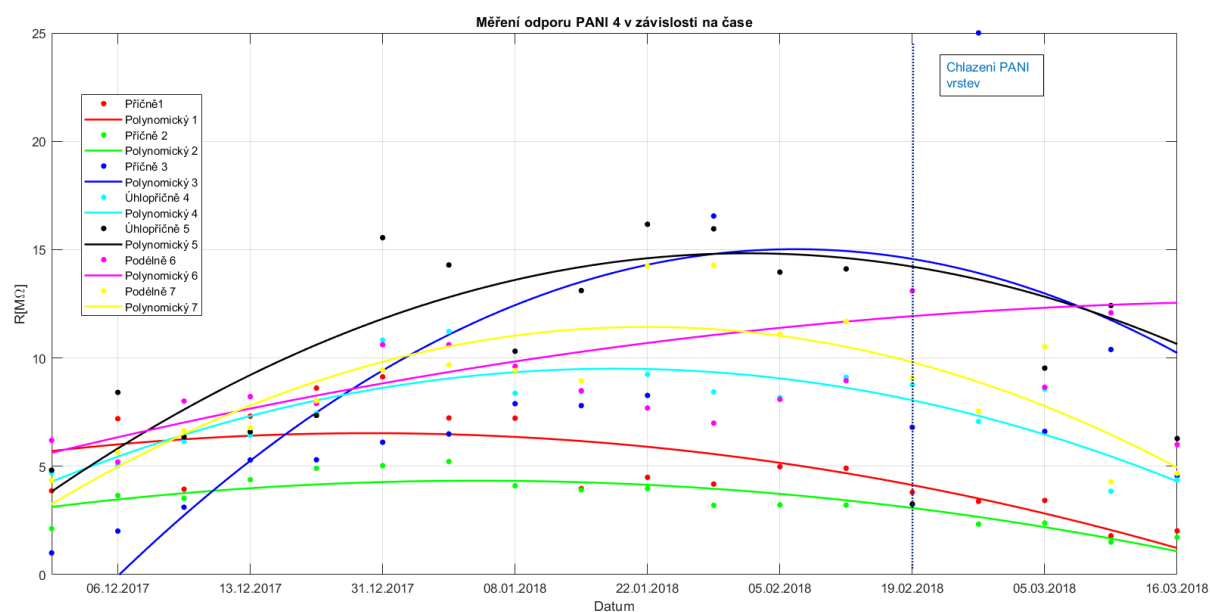
- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko - technologická v Praze, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [2] ČAMBORA, Štefan. Měření parametrů odrazivosti luminoforů. Ostrava, 2013. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Svatuška, Josef.
- [3] ČAMBORA, Štefan. Studium vlastností PANI vsrtev. Ostrava, 2016. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Vašínek, Vladimír.
- [4] STEJSKAL, Jaroslav, Irina SAPURINAB, a Miroslava TRCHOVÁ. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. Elsevier [online]. 2010, 29 December 2009 [cit. 2018-02-08]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.07.006. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670010000705?via%3Dihub>
- [5] TOKARSKÝ, Jonáš, Lenka KULHÁNKOVÁ, Kateřina KUTLÁKOVÁ, et al. Monitoring conductivity and optical homogeneity during the growth of polyaniline thin films. Thin Solid Films [online]. 26.04.2013 [cit. 2018-02-22]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609013006822>
- [6] STEJSKAL, Jaroslav, Jan PROKEŠ a Mária OMASTOVÁ. POLYANILIN A POLYPYRROL ň DVA PŤEDSTAVITEL.. VODIVŤCH POLYMERŤ. Chemické listy [online]. 2001, 24.1.2001 [cit. 2018-02-04]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2001/08-PDF/484-492.pdf>
- [7] WASSERBAUER, Jan. Vliv stárnutí na parametry luminoforu. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava 17. listopadu 15/2172 708 33 Ostrava – Poruba, 2014. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Ing. Josef Svatuška.
- [8] FARAG, A.A.M., A ASHERY a Abdel RAFEA. Optical dispersion and electronic transition characterizations of spin coated polyaniline thin films. Synthetic Metals: Volume 160. 2010, 160(1-2), 156-161.
- [9] ŠIŠKA, Petr. Optoelektronika: skriptum [online]. Beta. 27.1.2015 [cit. 2018-01-02]. Dostupné <http://optice.vsb.cz/images/optice/predmety/OPTE/skripta2027.1.201520BETA.pdf>

- [10] SVATUŠKA, Josef. Měření statických a dynamických vlastností luminoforů. Ostrava, 2011. Diplomová práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Prof. RNDr. Vladimír Vašínek, CSc.
- [11] FotonMag: Intematix představuje luminofor s CRI 98. FotonMag aneb nejenom LED, svítidly, baterky a baterie v jiném světle [online]. 31.3.2013 [cit. 2017-12-28]. Dostupné z: <http://www.fotonmag.cz/vyrobci-led/intematix-predstavuje-luminofor-s-cri-98/>
- [12] FotonMag: Nový luminofor RadiantFlex dosahuje vysokého CRI. FotonMag aneb nejenom LED, svítidly, baterky a baterie v jiném světle [online]. 31.3.2013 [cit. 2017-12-28]. Dostupné z: <http://www.fotonmag.cz/vyrobci-led/novy-luminofor-radiantflex-dosahuje-vysokeho-cri/>
- [13] Monitory. Elektrotechnika: Práce studentů [online]. [cit. 2017-12-28]. Dostupné z: <http://www.tonko.eu/ele/content/monitory>
- [14] Technologie: Plazma displeje. <http://home.zcu.cz/> [online]. Západočeská univerzita v Plzni [cit. 2017-12-29]. Dostupné z: <http://home.zcu.cz/~paitlova/druha.Html>
- [15] Elektrisch leitfähige Polymere [online]. T. Seilnacht [cit. 2018-02-04]. Dostupné z: http://www.seilnacht.com/Lexikon/k_elektr.html
- [16] VODIVÉ POLYMÉRNE FILMY [online]. EuroChem Group Portals [cit. 2018-02-04]. Dostupné z: http://archiv.eurochem.cz/polavolt/obecne/zaklady/markusova/elektrochem_met/dodatky/vodive_polymerne_filmy.htm
- [17] A hollow polyanilin sphere that is both conducting and superhydrophobic [online]. Chinese Academy of Sciences, 2007 [cit. 2018-02-22]. Dostupné z: http://english.cas.cn/resources/archive/news_archive/nu2007/201502/t20150215_138639.shtml
- [18] Základy elektrotechniky [online]. [cit. 2018-03-19]. Dostupné z: <http://www.mbest.cz/wp-content/uploads/2013/10/T2.3-Elektrick%C3%BD-odpor.pdf>
- [19] Thorlabs. Thorlabs [online]. 1999 [cit. 2018-03-23]. Dostupné z: <https://www.thorlabs.com/>
- [20] National Instruments. National Instruments [online]. [cit. 2018-03-23]. Dostupné z: <http://www.ni.com/cs-cz.html>
- [21] Hw.cz: vyvoj.hw.cz [online]. Redakce HW serveru, 1999 [cit. 2018-04-09]. Dostupné z: <https://vyvoj.hw.cz/teorie-a-praxe/dokumentace/peltierovy-termobaterie.html>

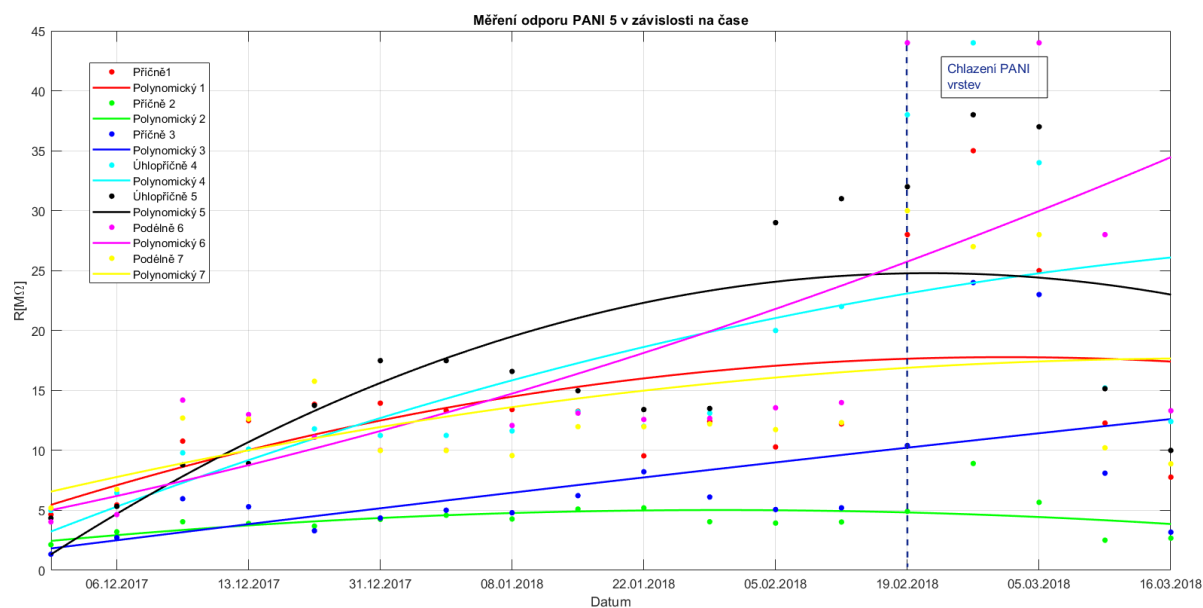
A Rozšířená publikace výsledků



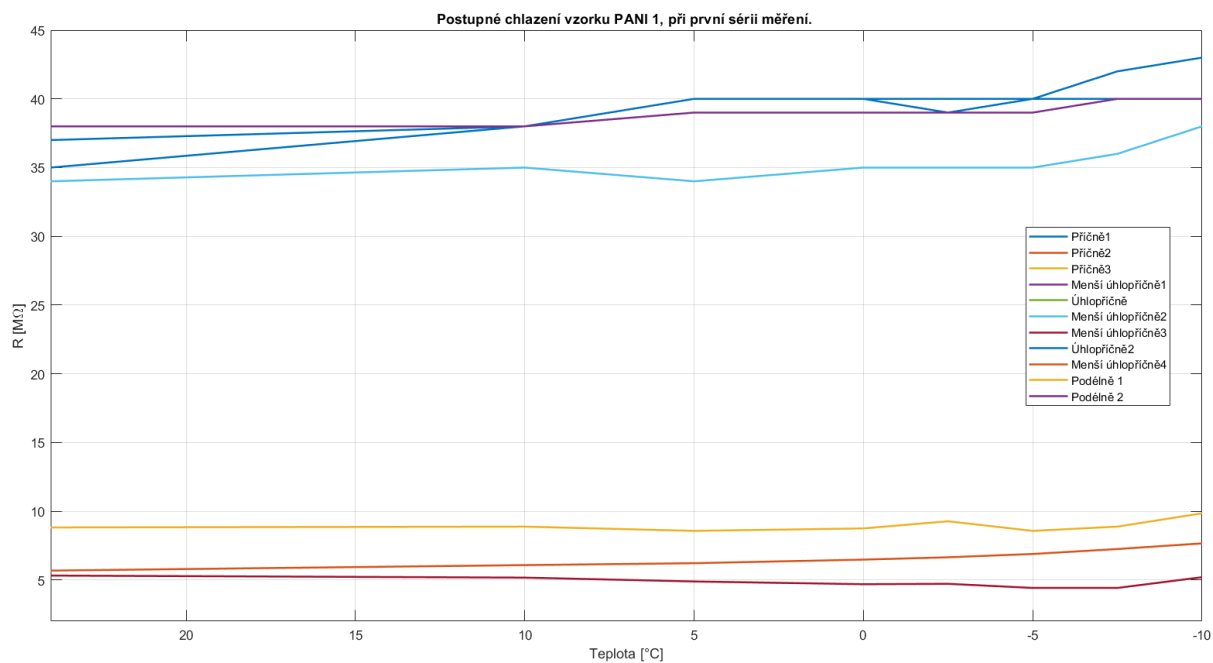
Obrázek A.1: Dlouhodobá časová závislost vlivu stárnutí na odpor PANI vrstvy u vzorku č.2, pro všechna měření.



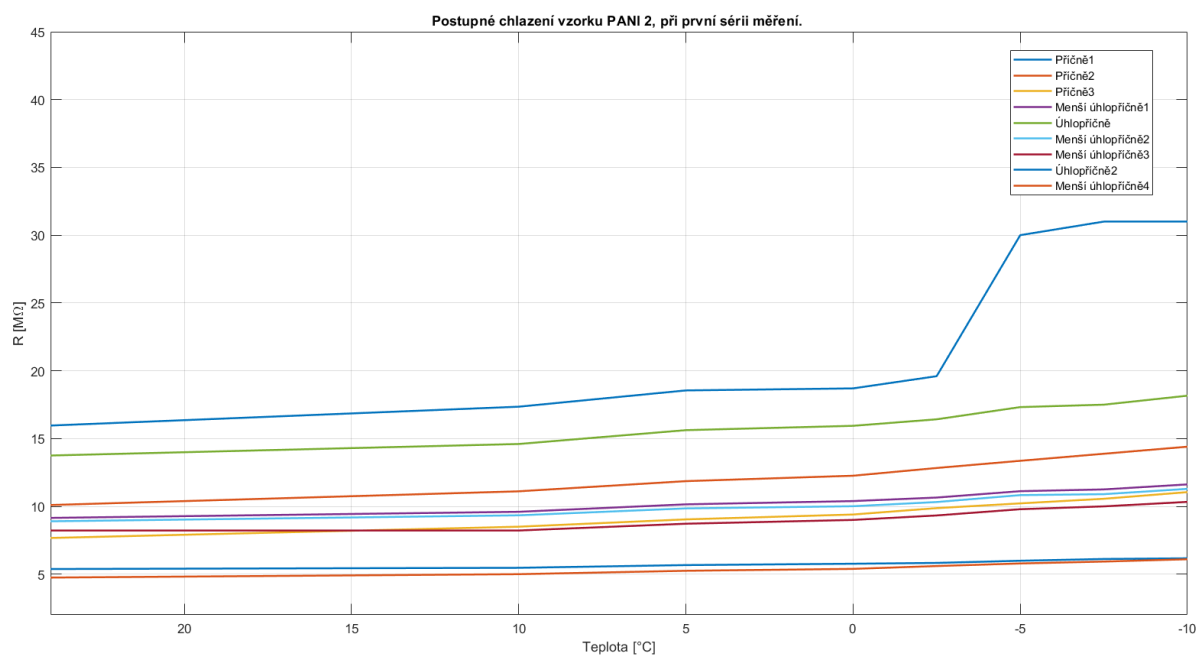
Obrázek A.2: Dlouhodobá časová závislost vlivu stárnutí na odpor PANI vrstvy u vzorku č.4, pro všechna měření.



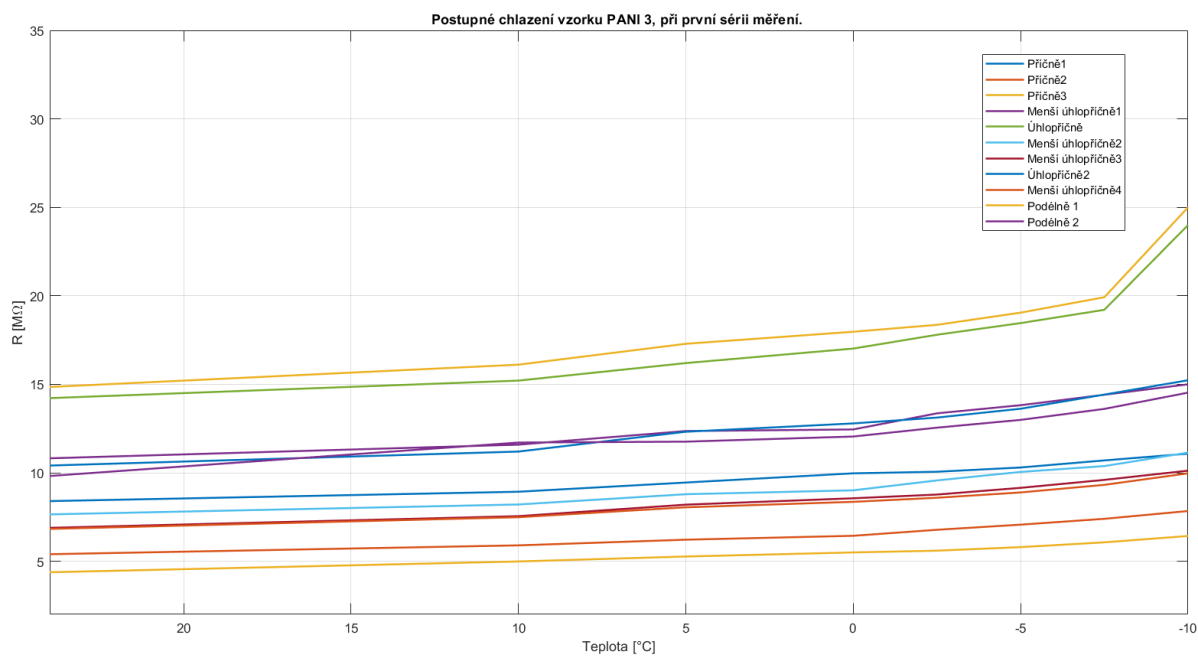
Obrázek A.3: Dlouhodobá časová závislost vlivu stárnutí na odpor PANI vrstvy u vzorku č.5, pro všechna měření.



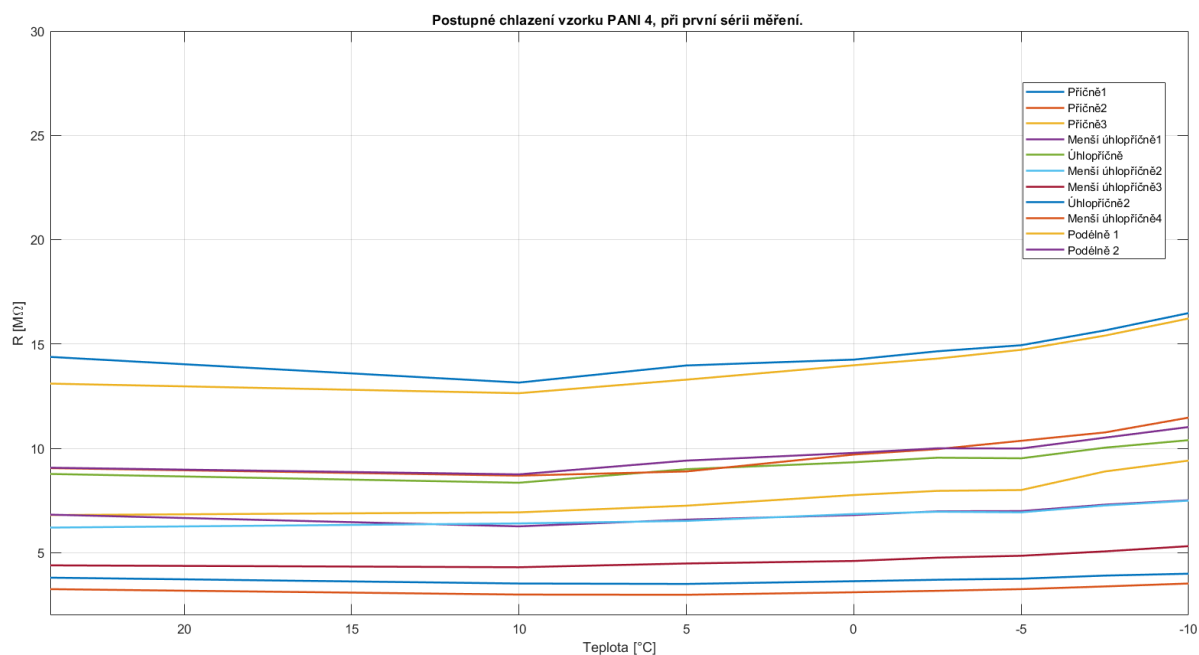
Obrázek A.4: Graf postupného chlazení PANI vzorku č. 1, při první sérii měření. Datum měření 19.02.2018.



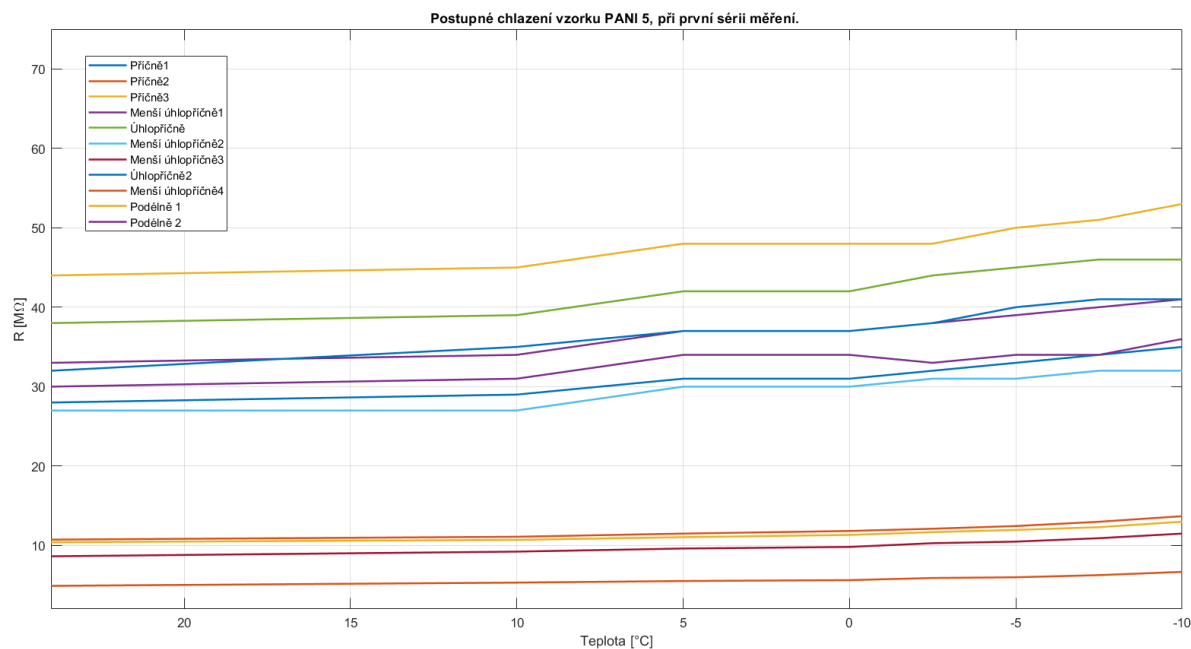
Obrázek A.5: Graf postupného chlazení PANI vzorku č. 2, při první sérii měření. Datum měření 14.02.2018.



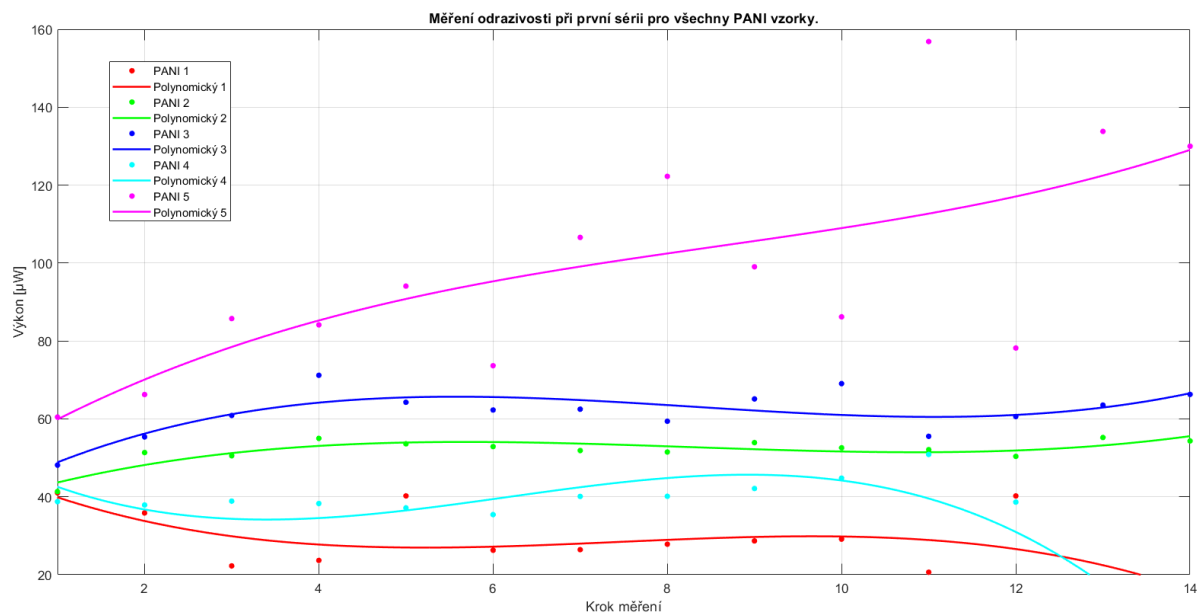
Obrázek A.6: Graf postupného chlazení PANI vzorku č. 3, při první sérii měření. Datum měření 19.02.2018.



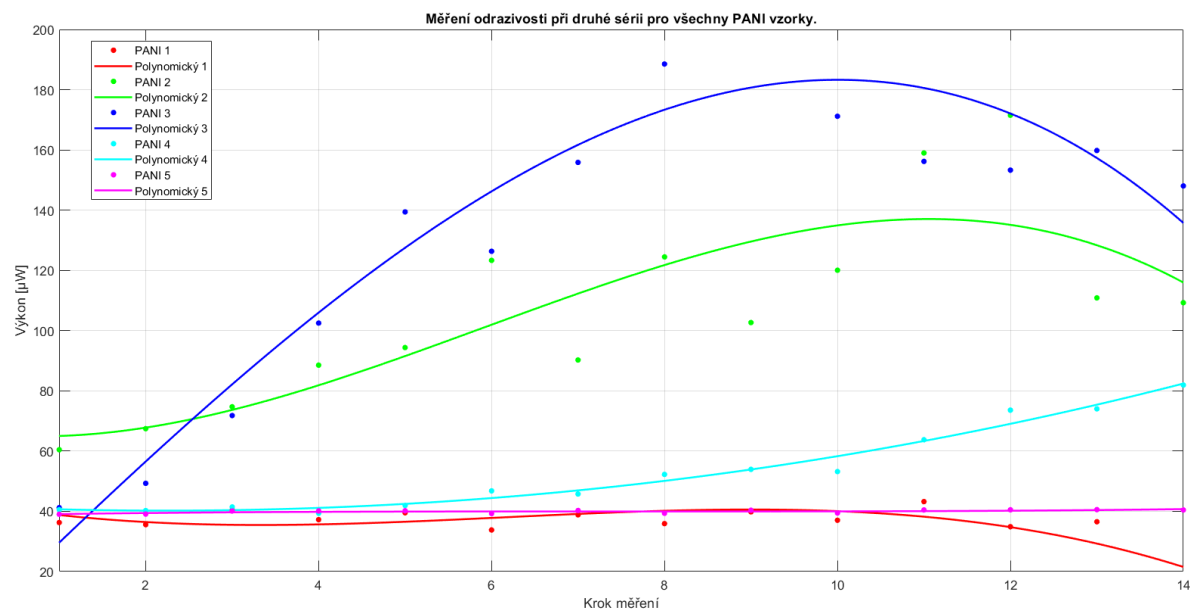
Obrázek A.7: Graf postupného chlazení PANI vzorku č. 4, při první sérii měření. Datum měření 19.02.2018.



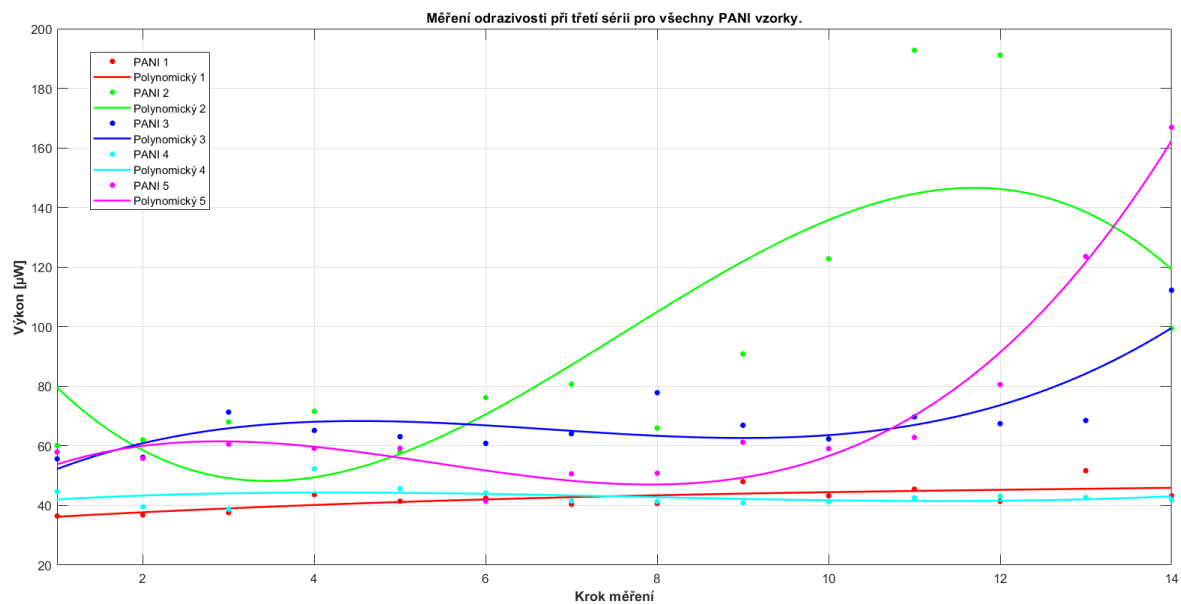
Obrázek A.8: Graf postupného chlazení PANI vzorku č. 5, při první sérii měření. Datum měření 19.02.2018.



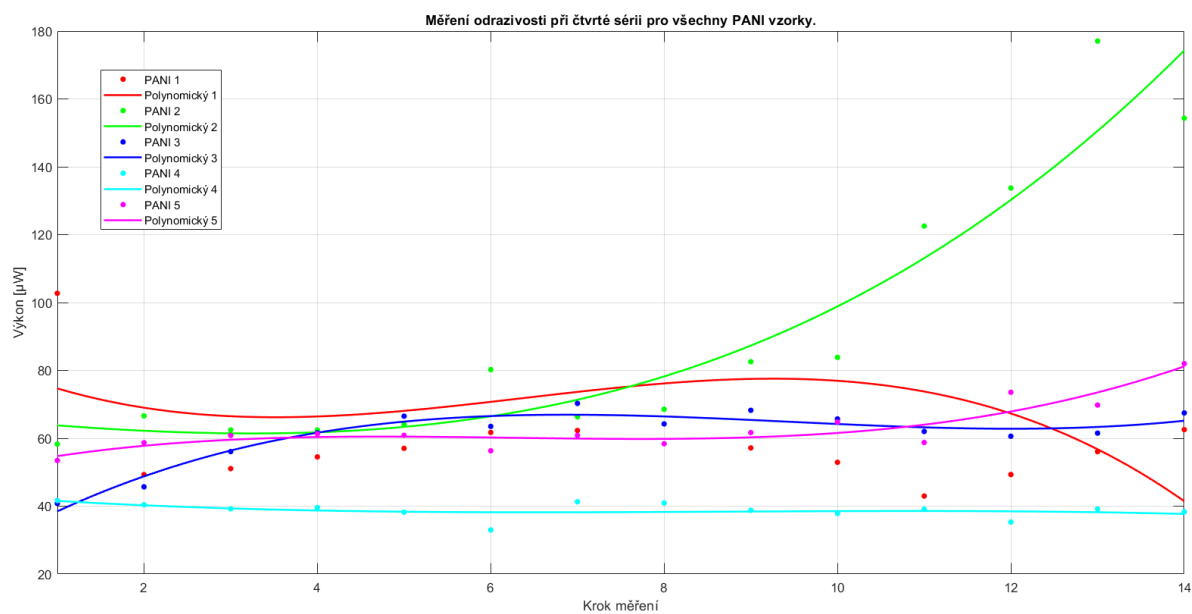
Obrázek A.9: Graf první série měření odrazivosti pro všechny PANI vzorky.



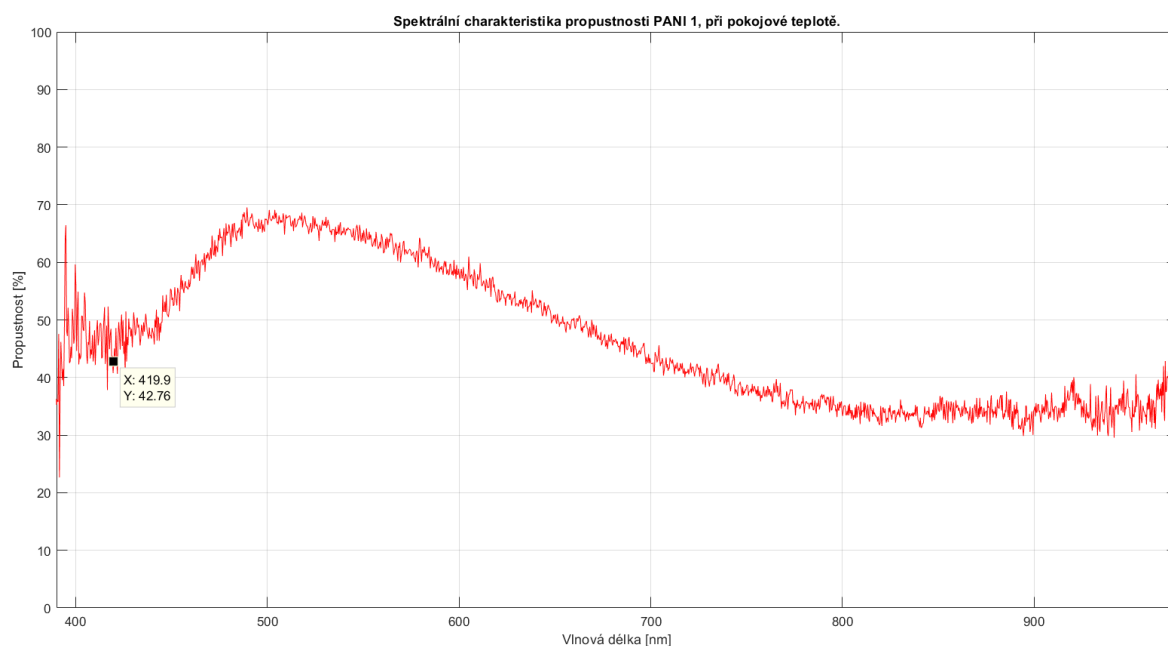
Obrázek A.10: Graf druhé série měření odrazivosti pro všechny PANI vzorky.



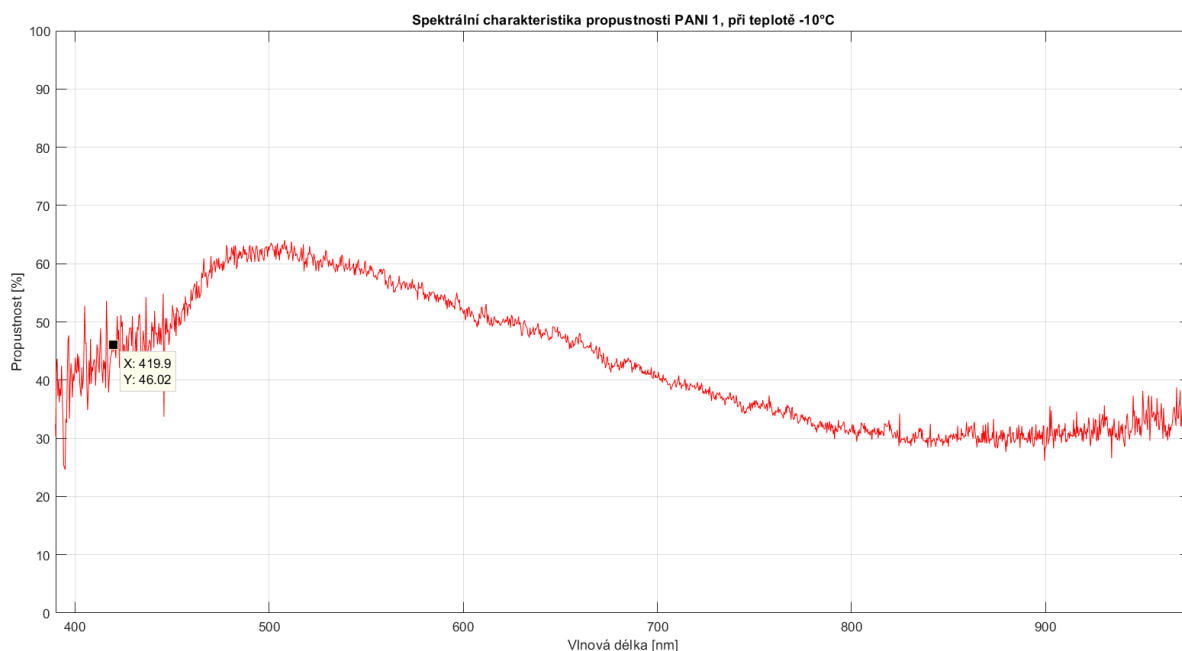
Obrázek A.11: Graf třetí série měření odrazivosti pro všechny PANI vzorky.



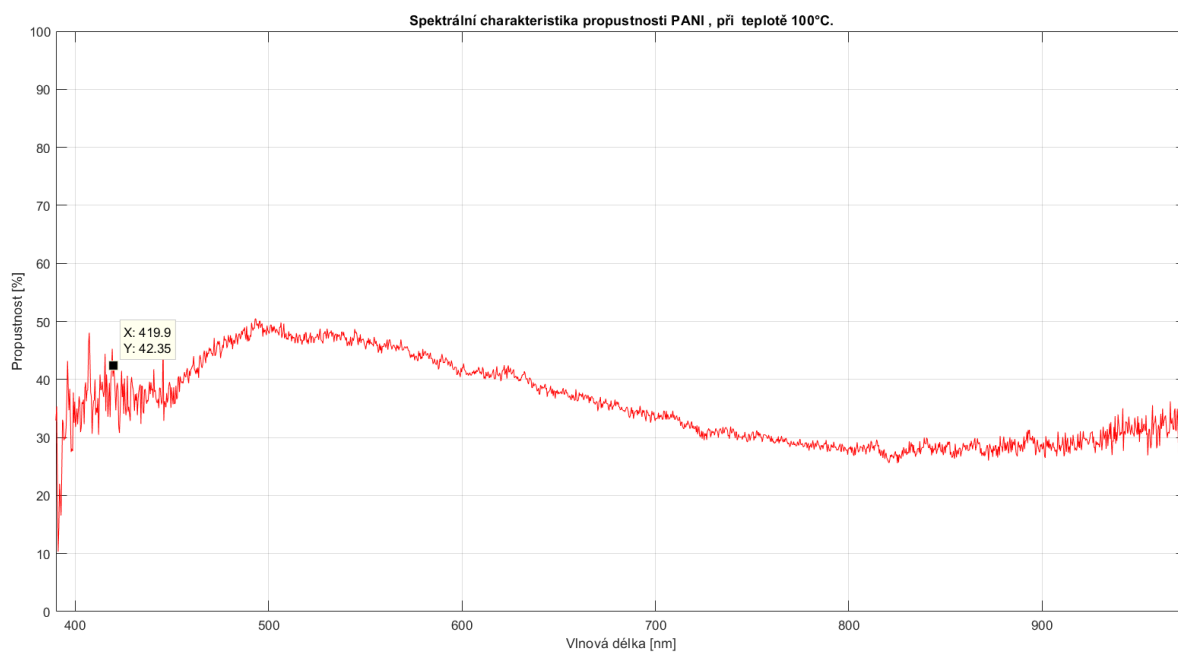
Obrázek A.12: Graf čtvrté série měření odrazivosti pro všechny PANI vzorky.



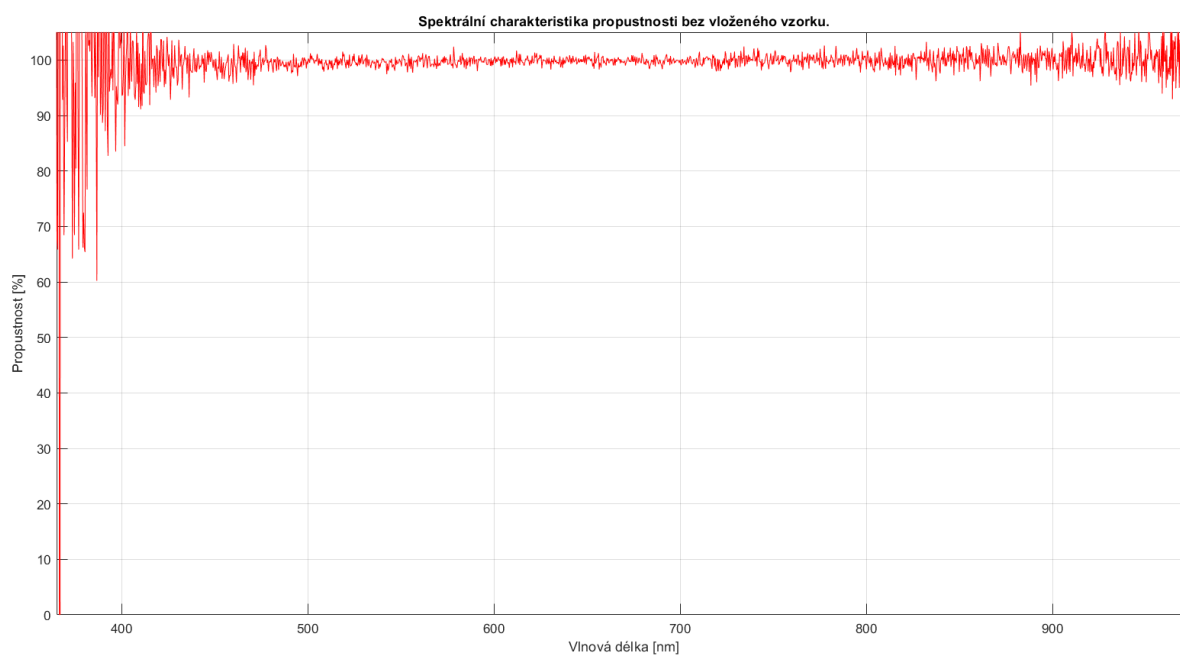
Obrázek A.13: Spektrální charakteristika propustnosti pro PANI vzorek č.1 při pokojové teplotě (středová linie). Datum měření 10.1.2018.



Obrázek A.14: Spektrální charakteristika propustnosti pro PANI vzorek č.1 při teplotě -10°C (středová linie). Datum měření 2.3.2018.

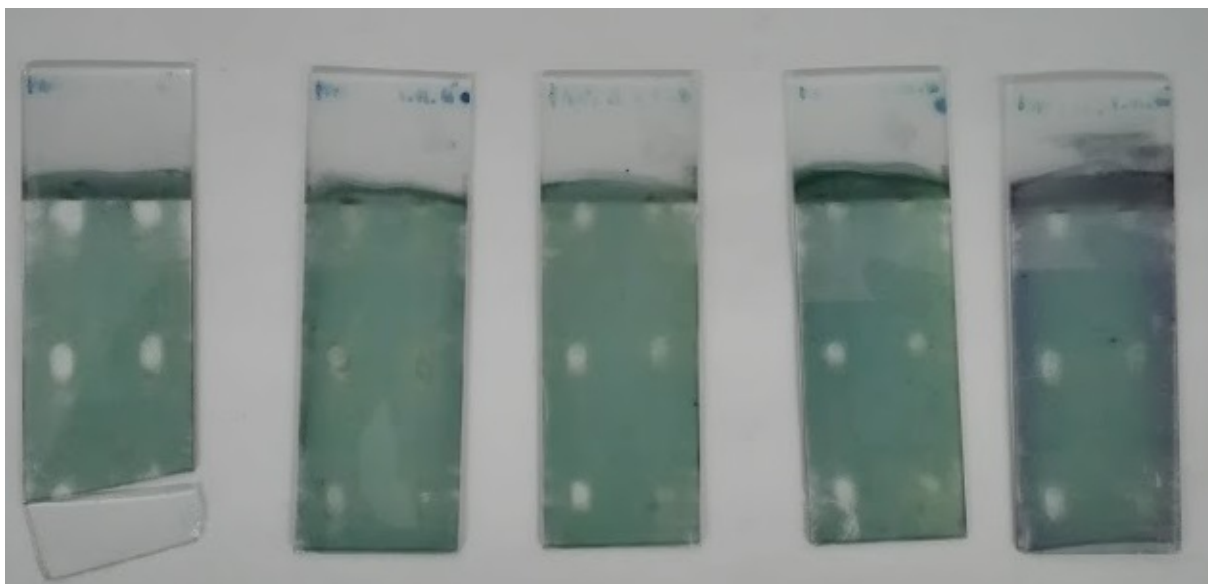


Obrázek A.15: Spektrální charakteristika propustnosti pro PANI vzorek č.2 při teplotě 100°C(středová linie). Datum měření 6.4.2018.



Obrázek A.16: Spektrální charakteristika propustnosti bez PANI vzorku (pouze světlo)

B Fotografická dokumentace pracoviště



Obrázek B.1: Fotografie PANI vzorků na konci měření.



Obrázek B.2: Starší PANI vzorky.



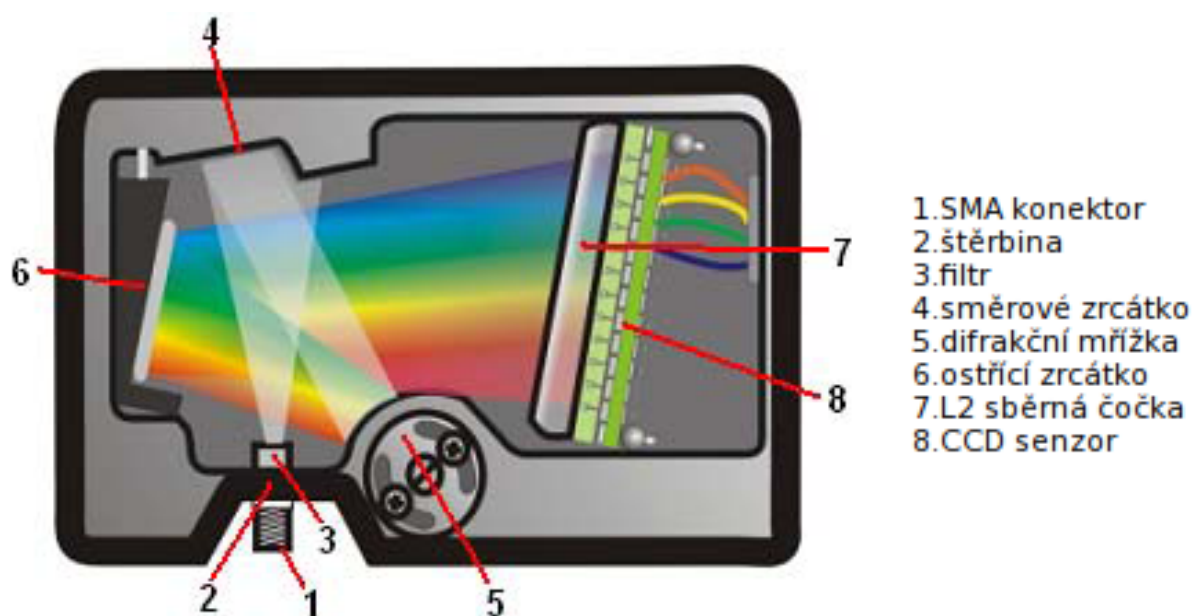
Obrázek B.3: Použitý halogenový zdroj.

Tabulka B.1: Parametry halogenového zdroje

Type:	LS-1-LL
Spectral Range:	360–2500 nm
Dimensions:	9.0 cm x 5.0 cm x 3.2 cm; 3.5" x 2.0" x 1.25"
Power input:	12 VDC/800 mA; 7-20 VDC/0.4-2 amps
Power output:	6.5 watts
Bulb life:	10,000 hours (long-life)
Bulb color temperature:	2800 K (10,000-hour bulb)
Output to bulb:	5 volts/1.3 amps
Output regulation:	0.2% voltage
Time to stabilized output:	20 minutes
Stability:	decay rate is 0.1%/hour of the output power
Bulb output:	7400 foot-candles (7.4MSCP)
Internal filter accessory:	BG-34 conversion filter
External filter slot:	accepts filters up to 3 mm thickness
Spectral attenuation:	50%, 75% and 99% with PTFE disk accessories
Connector:	SMA 905



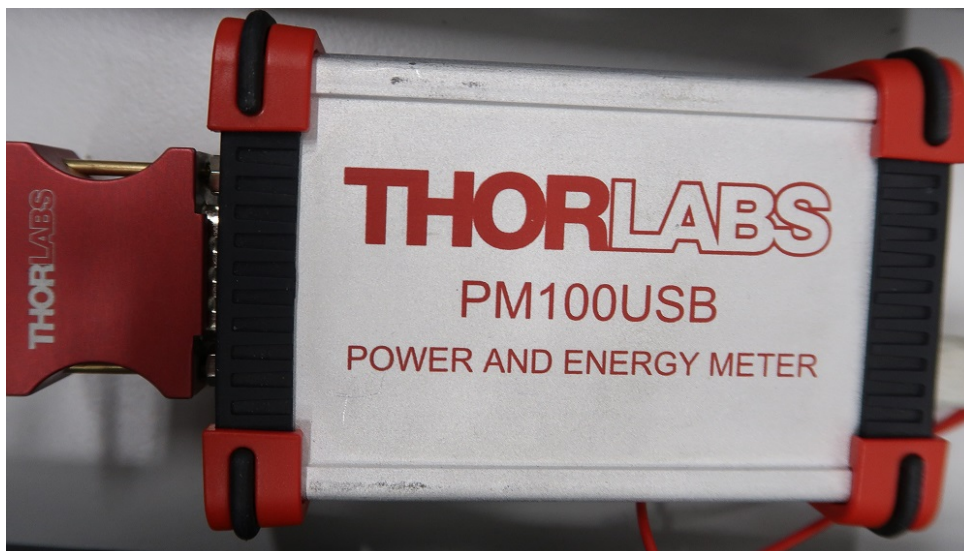
Obrázek B.4: Použitý spektrální analyzátor.



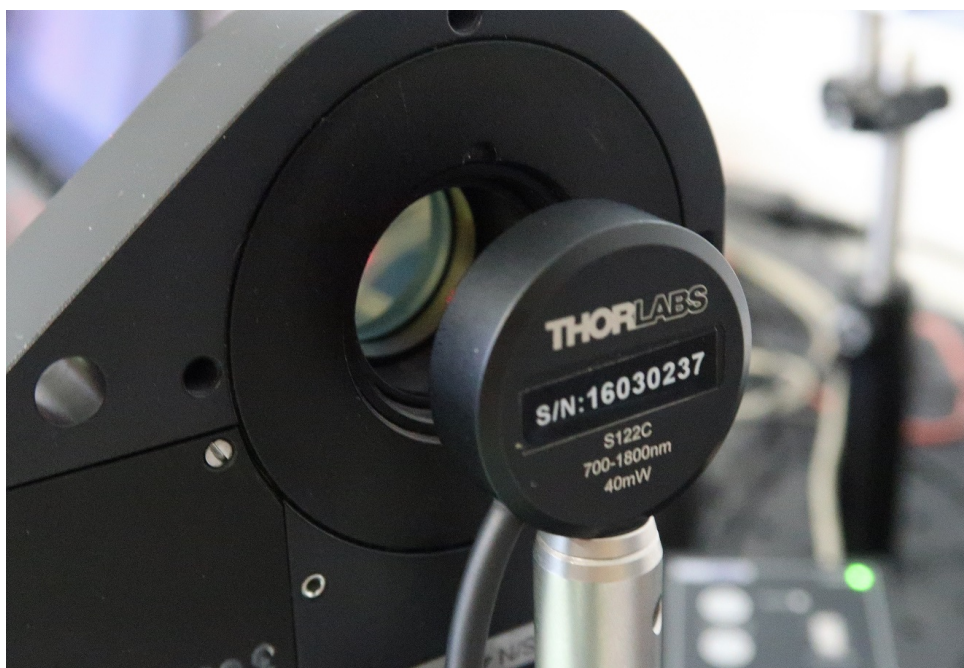
Obrázek B.5: Funkce spektrálního analyzátoru.

Tabulka B.2: Parametry spektrálního analyzátoru

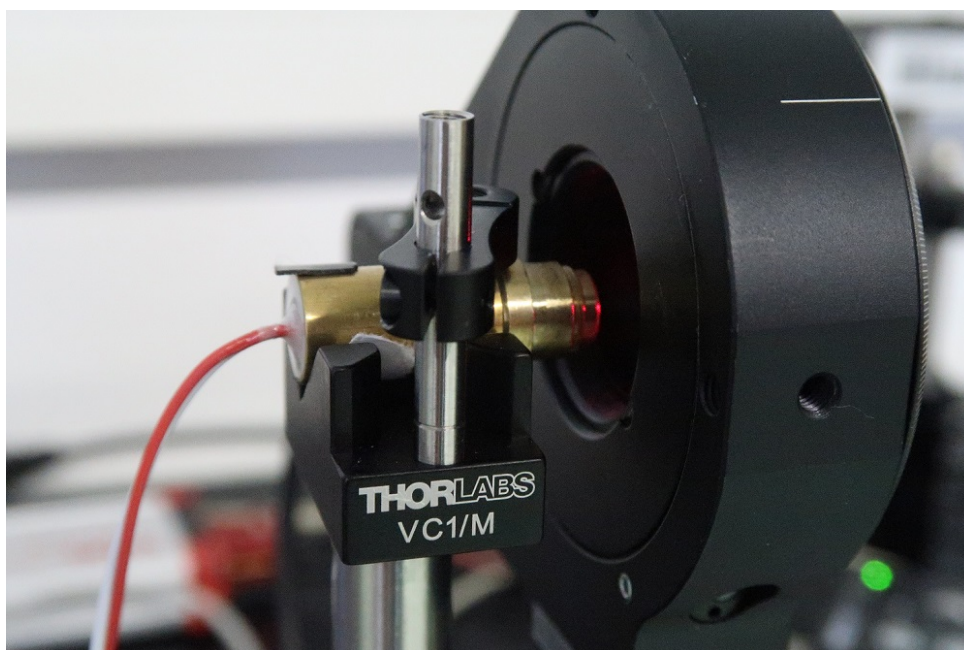
Physical	
Dimensions (in mm):	89.1 x 63.3 x 34.4
Weight:	190 g
Detector	
Type:	Linear silicon CDD array
Pixels:	650 enabled pixels
Pixel size:	14 μm x 200 μm
Pixel well depth:	62,500
Sensitivity:	75 photons / count @ 400nm
Optical Bench	
Design:	f/4, asymmetrical crossed Czerny-Turner
Focal length:	42 mm input; 68 mm output
Entrance aperture:	25 μm wide slit
Fiber optic connector:	SMA 905
Spectroscopic	
Wavelength range:	350–1000 nm
Optical resolution:	2.0nm FWHM
Signal-to-noise ratio:	250:1 (at full signal)
A/D resolution:	12 bit
Dark noise:	3.2 RMS counts
Integration time:	3 ms to 65 s (15 s typical max)
Stray light:	<0.05 600nm; <0.10 435nm
Corrected linearity:	>99.8%
Computer	
Operating systems:	Windows XP, Mac OS X and Linux w/USB port
Operating software (required):	SpectraSuite Spectroscopy Software



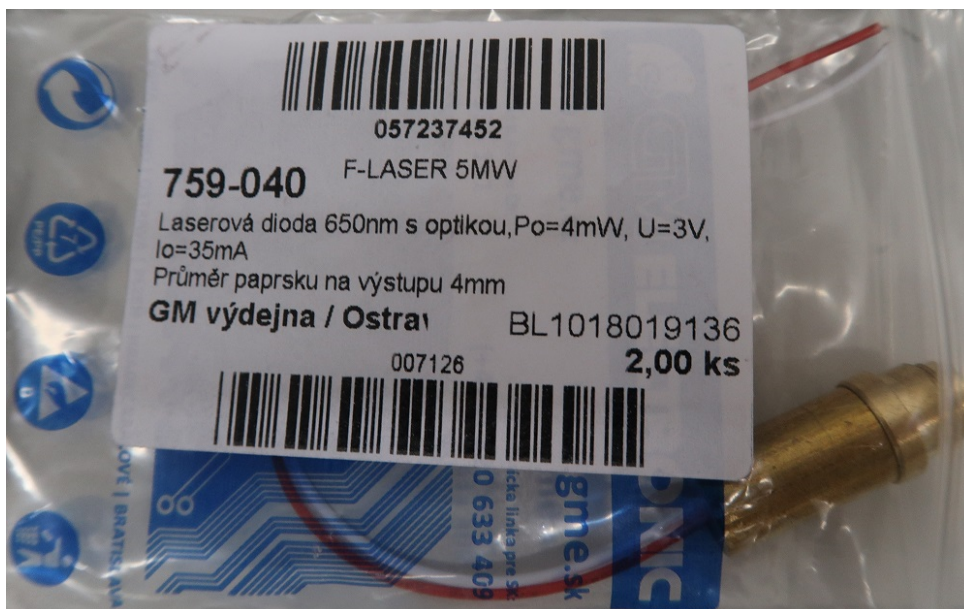
Obrázek B.6: Měřič výkonu PM100USB.



Obrázek B.7: Sonda měřiče výkonu 700–1800 nm.



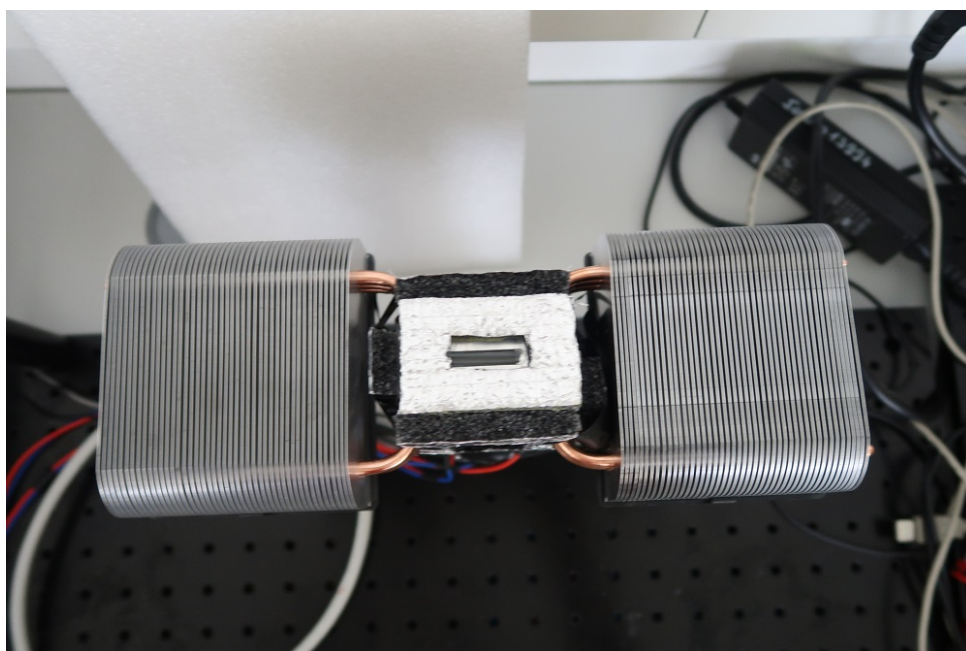
Obrázek B.8: Laser s polarizátorem.



Obrázek B.9: Výrobní parametry laseru, s kterým bylo měřeno.



Obrázek B.10: Lineární posuv MTS50-Z8E s ovladačem motoru.



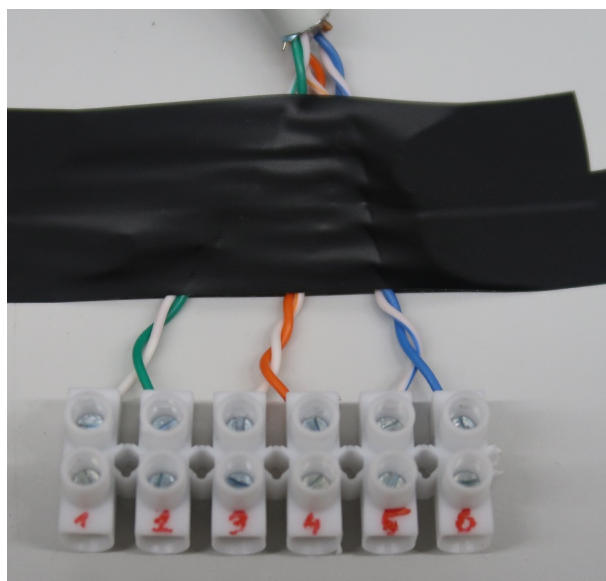
Obrázek B.11: Pohled na měřící zařízení pro reálnou simulaci teplot z horní části, kde byly vzorky vkládány.



Obrázek B.12: Informační teploměry použité k měření.



Obrázek B.13: Napájecí zdroje použité pro napájení měřící soustavy.

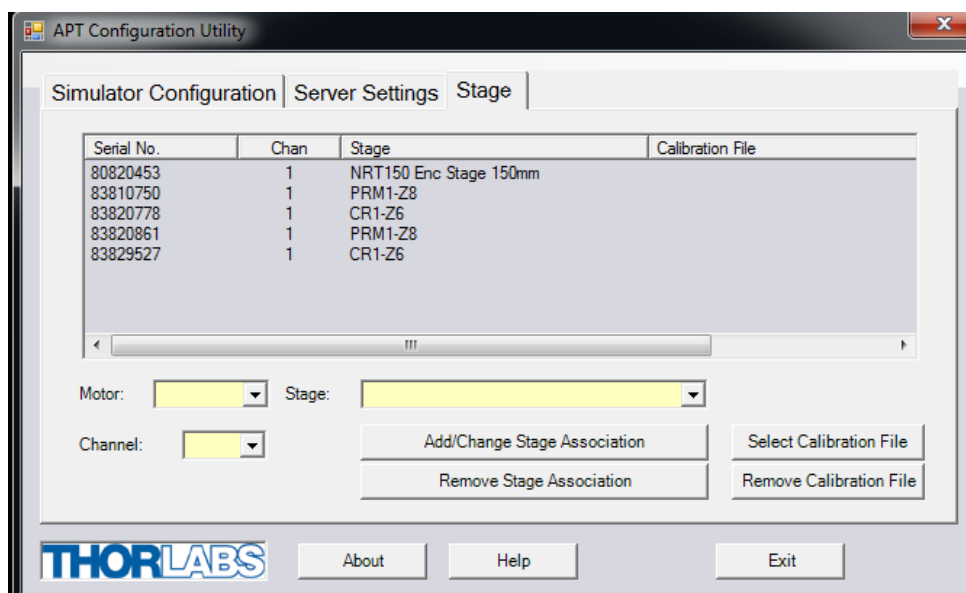


Obrázek B.14: Použitá svorkovnice při druhém způsobu měření odporu.

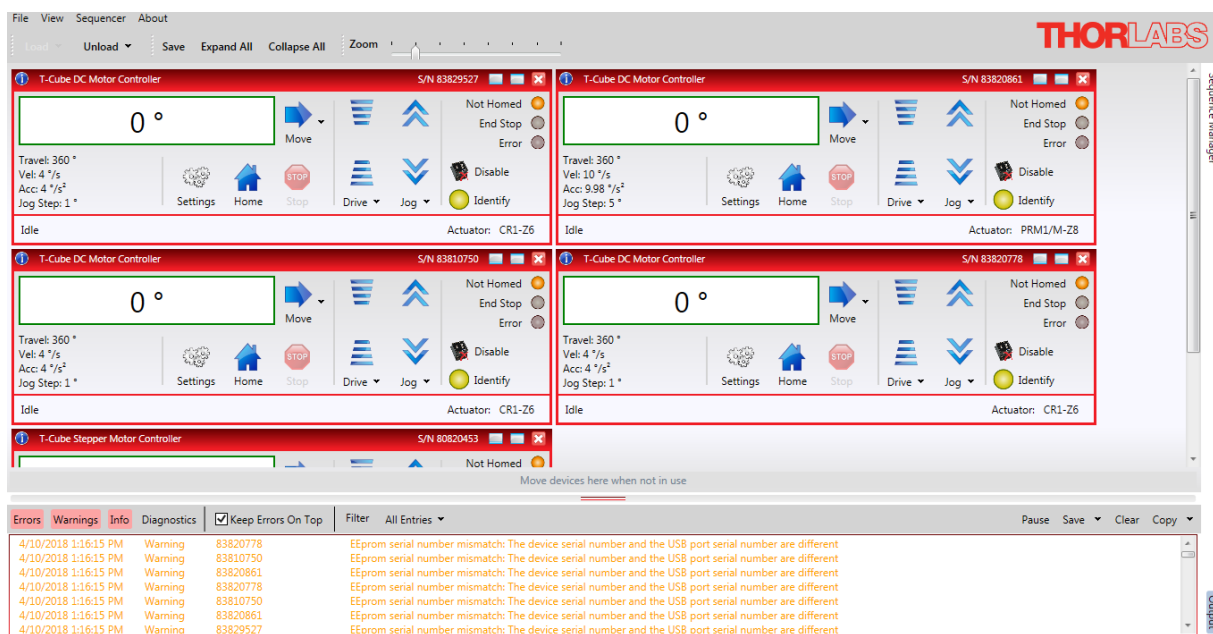


Obrázek B.15: Informace o elektrovedivé pryži.

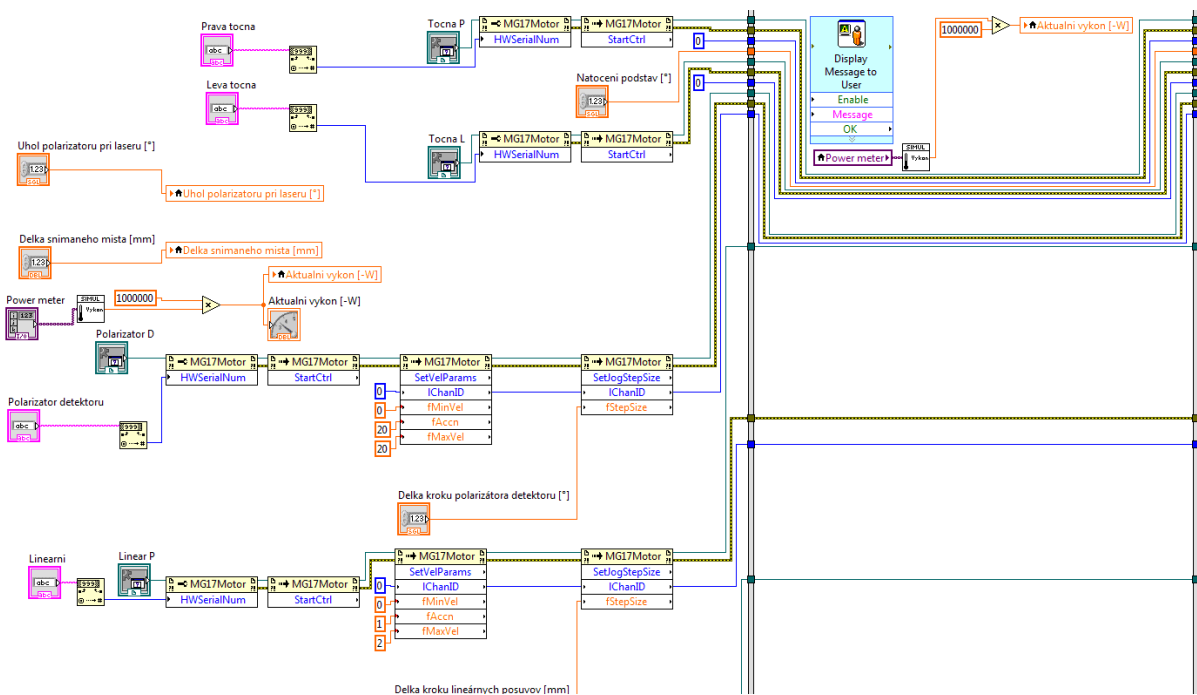
C Materiály k LabVIEW



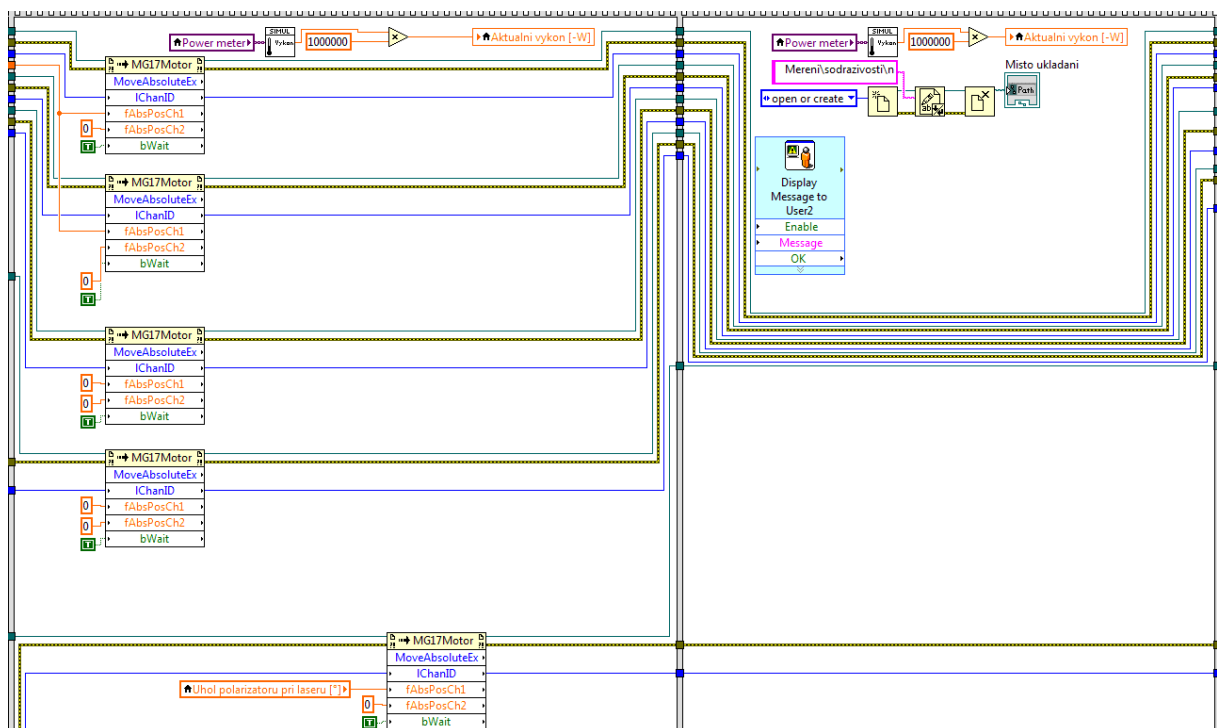
Obrázek C.1: Screen programu APT config pro konfiguraci motorů.



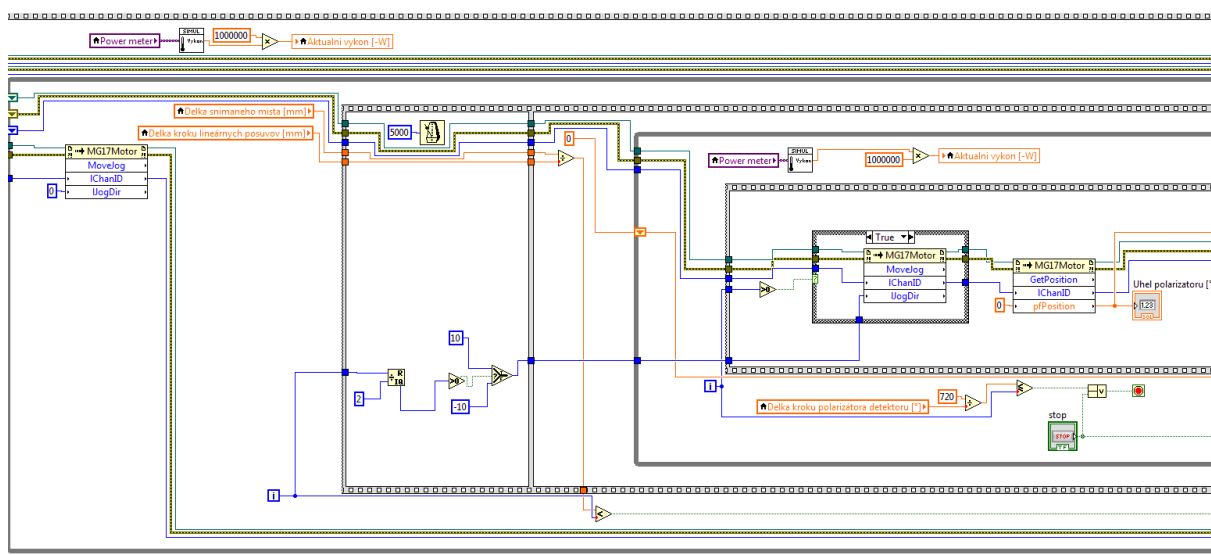
Obrázek C.2: Screen programu APT config pro konfiguraci motorů.



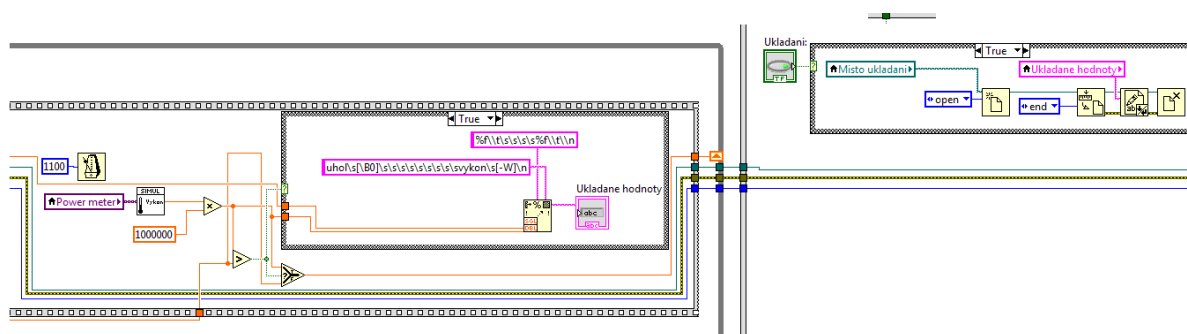
Obrázek C.3: První část blokového schématu programu pro měření odrazivosti.



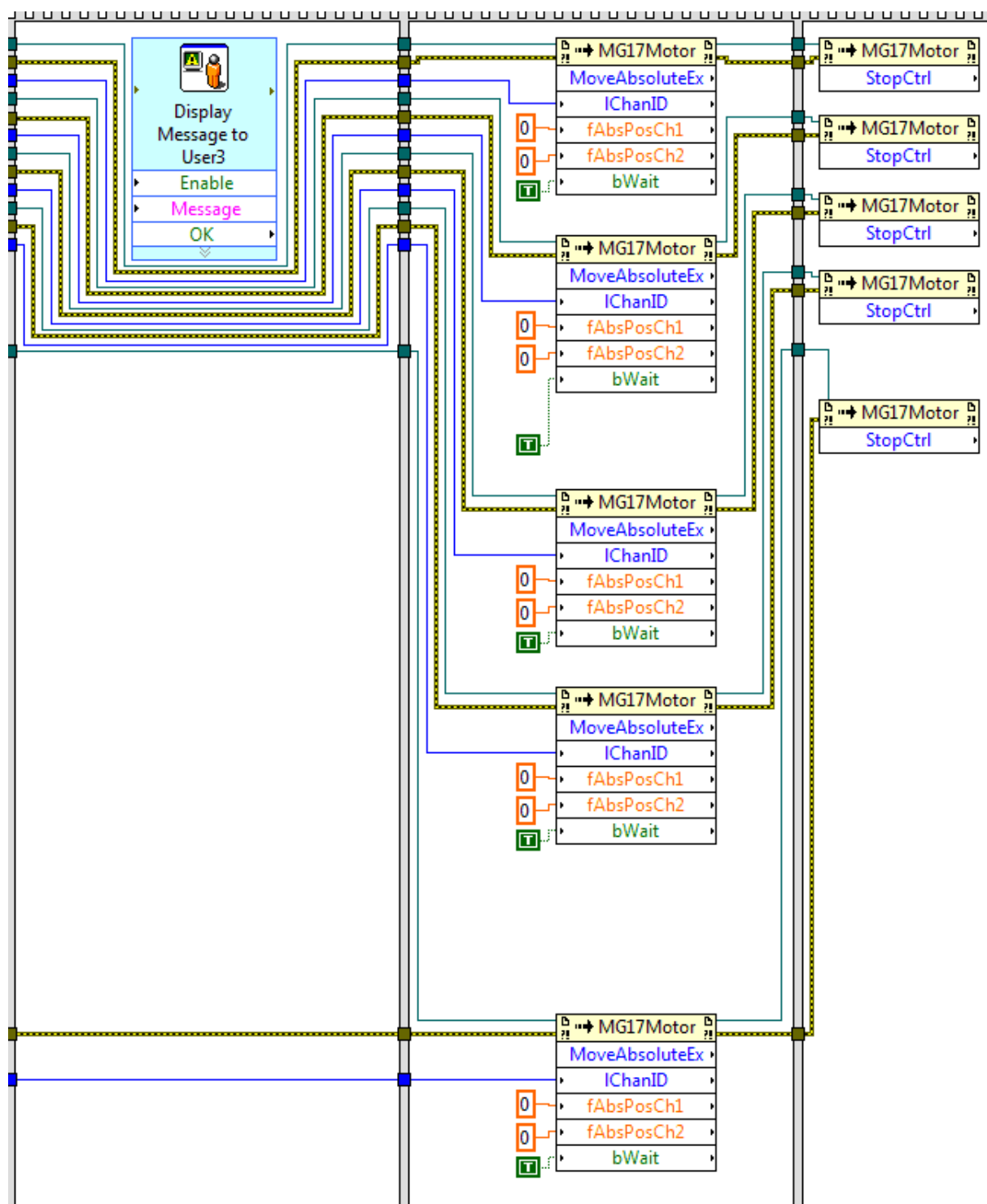
Obrázek C.4: Druhá část blokového schématu programu pro měření odrazivosti.



Obrázek C.5: Třetí část blokového schématu programu pro měření odrazivosti.



Obrázek C.6: Čtvrtá část blokového schématu programu pro měření odrazivosti.



Obrázek C.7: Pátá část blokového schématu programu pro měření odrazivosti.

D DVD příloha

DVD příloha dle struktury na obrázku D.1 obsahuje složku *Grafy měření*, která zahrnuje veškeré graficky zpracované výstupy této práce. Složka *LabVIEW* se nachází software pro všechna potřebná měření, a to jak propustnosti, tak odrazivosti. V adresáři *Latex* lze vyhledat zdrojové kódy pro spuštění diplomové práce v tomto programu. Ve složce *Matlab* lze nalézt veškeré programy, kterými lze vykreslit požadované grafy pro všechna měření. Složky *měření odporu*, *odrazivosti* a *propustnosti* obsahují veškerá naměřená data, společně s celkovým zpracováním v programu Microsoft Excel. Poslední adresář *Visio* kresby pojímá zpracované výkresy pro tvorbu obrázků z této práce.



Obrázek D.1: Adresová struktura přiloženého DVD.